

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (M = Fe, Cu, Mn)  
Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LAS REACCIONES DE  
OXIDACIÓN DE METIL NARANJA Y FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO**

**Trabajo de Grado**

**JUAN CARLOS DELGADO RAMOS**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2007**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (M = Fe, Cu, Mn)  
Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LAS REACCIONES DE  
OXIDACIÓN DE METIL NARANJA Y FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO**

**JUAN CARLOS DELGADO RAMOS**

**Requisito parcial para optar el título de Químico**

**Director.**

**Luís Alejandro Galeano.  
Químico, M. Sc.**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2007**

**Nota de Aceptación**

-----

-----

-----

-----

**Director**

-----

**Jurado**

-----

**Jurado**

San Juan de Pasto, Mayo de 2007

*A Dios,  
por ser nuestra luz y nuestro guía, por permitir mi  
formación, el logro de mis metas, la realización de mis  
sueños.*

*A mi madre,  
por su sacrificio, su paciencia, su amor y cariño, por ser la  
luz de mi vida.*

*A mi hermano,  
por su apoyo, su amor y su amistad.*

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus agradecimientos:

A la Universidad de Nariño, por permitir la formación de profesionales con excelencia y calidad, enriqueciendo nuestro conocimiento y nuestras vidas

Al Grupo de Materiales Cerámicos y Vítreos, por su colaboración y por permitir el desarrollo de mi trabajo de grado.

Al M. Sc. Luís Alejandro Galeano, por su asesoría y colaboración.

Al grupo de profesores del Programa de Química, compañeros y amigos, que con su conocimiento, apoyo y amistad me permitieron alcanzar con éxito una etapa más de mi vida.

Al Dr. Carlos Córdoba Barahona, por su colaboración en el desarrollo de este proyecto, su apoyo y amistad.

Al Centro de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, por su colaboración en el desarrollo de la evaluación catalítica de materiales analizados.

Al Instituto Colombiano de Geología y Minería “INGEOMINAS” sede Bogotá, por su colaboración en el proceso de caracterización fisicoquímica de los materiales analizados.

## CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	18
<b>1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS</b>	19
1.1 PEROVSKITAS	19
1.2 PROCESO DE SÍNTESIS SOL-GEL	22
1.2.1 Soluciones Precursoras	22
1.2.1.1 Alcóxidos	22
1.2.1.2 Sales Metálicas	22
1.2.2 Química del proceso Sol-Gel	23
1.2.2.1 Hidrólisis	23
1.2.2.2 Condensación	26
1.2.2.3 Gelificación	28
1.2.2.4 Envejecimiento o Digestión	28
1.2.2.5 Secado	28
1.2.2.6 Estabilización y Densificación	29
1.3 FENÓMENOS CATALÍTICOS	29
1.3.1 Clasificación	29
1.3.1.1 Catálisis Homogénea	29
1.3.1.2 Catálisis Heterogénea	30
1.3.2 Adsorción	30
1.3.3 Características de un Catalizador	32
1.3.3.1 Actividad	32
1.3.3.2 Selectividad	33
1.3.3.3 Estabilidad	33
1.4 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES HÍDRICOS	33
1.4.1 Procesos de Tratamiento para la remoción de Contaminantes Hídricos	34
1.4.1.1 Adsorción	34

1.4.1.2 Extracción	34
1.4.1.3 Intercambio Iónico	34
1.4.1.4 Tratamiento Electroquímico	34
1.4.1.5 Oligomerización Enzimática	35
1.4.1.6 Biodegradación	35
1.4.1.7 Incineración	35
1.4.1.8 Procesos de Oxidación Convencionales	35
1.4.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación	36
<b>2. METODOLOGÍA</b>	<b>40</b>
2.1 SÍNTESIS DE PEROVSKITAS POR MÉTODO CERÁMICO	41
2.2 SÍNTESIS DE PEROVSKITAS POR MÉTODO SOL-GEL	41
2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES	42
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)	42
2.3.2 Temperatura Programada de Reducción (TPR)	43
2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES	44
2.4.1 Reacción de Oxidación de Metil Naranja en medio acuoso diluido	45
2.4.2 Estabilidad química de los materiales	45
2.4.3 Reacción de Oxidación de Fenol en medio acuoso diluido	46
<b>3. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>48</b>
3.1 ANÁLISIS DE MATERIALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO CERÁMICO	48
3.1.1 Perovskita de Titanio (Ti)	48
3.1.2 Perovskitas de Manganeso (Mn)	49
3.1.2.1 Análisis DRX	49
3.1.2.2 Análisis TPR	51
3.1.2.3 Oxidación Catalítica de Metil Naranja	51
3.1.2.4 Oxidación Catalítica de Fenol	52
3.1.3 Perovskitas de Cobre (Cu)	53
3.1.3.1 Análisis DRX	53
3.1.3.2 Análisis TPR	55
3.1.3.3 Oxidación Catalítica de Metil Naranja	56
3.1.3.4 Oxidación Catalítica de Fenol	57

3.1.4 Perovskitas de Hierro (Fe)	57
3.1.4.1 Análisis DRX	57
3.1.4.2 Análisis TPR	59
3.1.4.3 Oxidación Catalítica de Metil Naranja	59
3.1.4.4 Oxidación Catalítica de Fenol	60
3.2 ANÁLISIS DE MATERIALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL	63
3.2.1 Análisis DRX	63
3.2.2 Análisis TPR	65
3.2.3 Oxidación Catalítica de Metil Naranja	67
3.2.4 Oxidación Catalítica de Fenol	68
<b>CONCLUSIONES</b>	70
<b>RECOMENDACIONES</b>	71
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	72
<b>ANEXOS</b>	77



## LISTA DE CUADROS

	pág.
<b>Cuadro 1.</b> Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs)	34
<b>Cuadro 2.</b> Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de compuestos Orgánicos seleccionados con HO <sup>•</sup> y/ O <sub>3</sub>	35

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Estructura cúbica de una Perovskita.	19
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de oxidación catalítica con oxígeno.	20
<b>Figura 3.</b> Esquema de Síntesis por Método Sol-gel.	23
<b>Figura 4.</b> Solvatación de un catión $M^+$ y un anión $M^-$	24
<b>Figura 5.</b> Mecanismo general de reacción por Catálisis Heterogénea.	31
<b>Figura 6.</b> Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior de un sólido.	32
<b>Figura 7.</b> Estructura del tinte Metil Naranja.	33
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de reacción tipo Fenton vía radicales libres.	38
<b>Figura 9.</b> Esquema de perovskitas sintetizadas por el método cerámico.	40
<b>Figura 10.</b> Esquema de síntesis por método cerámico.	41
<b>Figura 11.</b> Esquema de síntesis por el método sol-gel (citrato).	42
<b>Figura 12.</b> Principio de la Difracción de Rayos X.	43
<b>Figura 13.</b> Montaje empleado para la evaluación catalítica en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido.	44
<b>Figura 14.</b> Ruta Oxidativa del Fenol	47
<b>Figura 15.</b> Ordenamiento estructural de perovskitas sustituidas de Ti o Titanatos.	48
<b>Figura 16.</b> Difractograma del material LTO e identificación de fases	48
<b>Figura 17.</b> Comportamiento de la perovskita LTO en la reacción de oxidación de metil naranja.	49
<b>Figura 18.</b> Difractograma del material LMO e identificación de sus fases.	50
<b>Figura 19.</b> Difractogramas para el sistema Ti-Mn.	50

<b>Figura 20.</b> Perfil de TPR para las perovskitas de Mn.	51
<b>Figura 21.</b> Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Mn.	52
<b>Figura 22.</b> Oxidación catalítica de fenol con materiales de Mn.	52
<b>Figura 23.</b> Eliminación de COT con materiales de Mn.	53
<b>Figura 24.</b> Difractograma del material LCO e identificación de sus fases.	54
<b>Figura 25.</b> Difractogramas para el sistema Ti-Cu.	55
<b>Figura 26.</b> Perfil de TPR para las perovskitas de Cu.	56
<b>Figura 27.</b> Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Cu.	56
<b>Figura 28.</b> Oxidación catalítica de fenol con materiales de Cu.	57
<b>Figura 29.</b> Difractograma del material LFO e identificación de sus fases.	58
<b>Figura 30.</b> Difractogramas para el sistemas Ti-Fe.	58
<b>Figura 31.</b> Perfil de TPR para los materiales de Fe.	59
<b>Figura 32.</b> Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Fe.	59
<b>Figura 33.</b> Oxidación catalítica de fenol con materiales de Fe.	60
<b>Figura 34.</b> Eliminación de COT con materiales de Fe.	60
<b>Figura 35.</b> Oxidación catalítica de metil naranja con perovskitas no Sustituídas.	62
<b>Figura 36.</b> Oxidación catalítica de fenol con perovskitas no sustituidas.	62
<b>Figura 37.</b> Difractograma del material LMO (cit).	63
<b>Figura 38.</b> Difractograma del material LCO (cit).	64
<b>Figura 39.</b> Difractograma del material LFO (cit).	64
<b>Figura 40.</b> Perfil de TPR de la perovskita LMO (cit).	65
<b>Figura 41.</b> Perfil de TPR de la perovskita LCO (cit).	65
<b>Figura 42.</b> Perfil de TPR de la perovskita LFO (cit).	66
<b>Figura 43.</b> Oxidación catalítica de metil naranja con perovskitas no sustituidas obtenidas por sol-gel.	66

<b>Figura 44.</b> Oxidación catalítica de fenol con perovskitas no sustituidas obtenidas por sol-gel.	67
<b>Figura 45.</b> Eliminación de COT con las perovskitas no sustituidas obtenidas por sol-gel.	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

**COT.** Carbono Orgánico Total.

**CWPO.** Oxidación Catalítica en fase húmeda con Peróxido de Hidrógeno.

**DRX.** Difracción de Rayos X.

**EAA.** Espectroscopia de Absorción Atómica.

**TAOs.** Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

**TPR.** Temperatura Programada de Reducción.

**UV.** Ultra Violeta.

**VOC.** Compuestos Orgánicos Volátiles.

**WAO.** Oxidación en medio Húmedo con Aire.

## LISTA DE ANEXOS

**Anexo 1.** Curva de Calibración para evaluación catalítica en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 2.** Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Mn.

**Anexo 3.** Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Cu.

**Anexo 4.** Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Fe.

**Anexo 5.** Determinación de pH óptimo para la evaluación catalítica de perovskitas de Mn.

**Anexo 6.** Evaluación Catalítica de perovskitas de Mn en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 7.** Evaluación Catalítica de perovskitas de Cu en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 8.** Evaluación Catalítica de perovskitas de Fe en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 9.** Evaluación Catalítica de perovskitas no sustituidas obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 10.** Evaluación Catalítica de perovskitas no sustituidas obtenidas por el método sol-gel en la reacción de oxidación de metil naranja.

**Anexo 11.** Evaluación Catalítica de perovskitas obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de fenol, y resultados de COT.

**Anexo 12.** Evaluación Catalítica de perovskitas obtenidas por el método sol-gel en la reacción de oxidación de fenol, y resultados de COT.

## GLOSARIO

**ACUOSO.** Sustancias o componentes altamente hidratados o en solución.

**AEROGEL.** Son aquellos geles que se han obtenido por medio de un secado supercrítico, o también considerados el sobrante de un alcogel cuando se extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida, esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica.

**ALCALINOS.** Elementos metálicos muy activos y altamente electropositivos que constituyen el primer grupo de la tabla periódica.

**ALCÓXIDO.** También llamados alcoholatos, son compuestos con fórmula química  $M(OR)_z$ , y son el producto de la sustitución de un catión metálico sobre un grupo alcohólico.

**ALCOGEL (GEL HÚMEDO).** Es una sustancia ligeramente rígida que puede extraerse del contenedor original donde se encuentra, y mantenerse fuera de éste. Un alcogel consta de dos partes, una sólida y otra líquida. La parte sólida es la red tridimensional de partículas de óxido unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida.

**CATÁLISIS ÁCIDA.** Proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy bajos.

**CATÁLISIS BÁSICA.** Proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy altos.

**CATALIZADOR.** Sustancias capaces de acelerar o retrasar una reacción a conveniencia del proceso.

**CELDA UNITARIA.** Estructura cristalina que se origina a partir de la geometría y números de coordinación de los elementos que la conforman.

**CERÁMICO.** Cualquier producto hecho de tierra derivado de materiales como arcillas, silicatos, o en arena y que normalmente requiere la aplicación de altas temperaturas en un horno para obtenerlo.

**COLOIDAL.** Estado natural donde las partículas que conforman el coloide se encuentran en forma de precipitado.

**CONGLOMERADO.** Agrupación o consolidación de cuerpos unidos por una matriz homogénea.

**COORDINACIÓN.** Capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

**DESPROTONACIÓN.** Es la pérdida de grupos  $H^+$  por parte de las moléculas de agua.

**ESTADOS DE OXIDACIÓN.** Son los números con los cuales trabajan los diversos compuestos para la realización del enlace químico.

**ESTEQUIOMÉTRICAS.** Cantidad de moles apropiadas con las que se debe trabajar una reacción.

**GEL.** Es una estructura sólida tridimensional interconectada, la cual se expande a través de un medio líquido y que está limitado por el tamaño de partícula.

**GELIFICACIÓN.** Proceso que involucra la evaporación de una fase generalmente volátil para formar un gel de consistencia sólida.

**HIDRÓLISIS.** Etapa inicial del proceso sol-gel donde se da la solvatación y la desprotonación de los precursores.

**LIGANTE.** Son cada uno de los átomos o grupos químicos unidos al átomo central.

**MECANISMO DE REACCIÓN.** Ruta que siguen los reactivos hasta convertirse en productos.

**PEROVSKITAS.** Denominación que reciben algunas clases de cerámicas en las cuales su estructura básica es de tipo  $ABO_3$ , donde A y B son los cationes metálicos.

**PRECURSORES.** Son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

**PUNTO DE GELIFICACIÓN.** Momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcogel.

**REACCIÓN DEL ESTADO SÓLIDO.** Reacción entre óxidos metálicos a altas temperaturas. Técnica muy utilizada para la síntesis de materiales inorgánicos.

**SALES METÁLICAS.** Son precursores donde la molécula orgánica se encuentra directamente unida al catión metálico por enlaces covalentes Metal-Oxígeno.

**SOL.** Suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido, ó solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación.

**SOL-GEL.** Técnica nueva que se utiliza para la síntesis de diversos materiales cerámicos, la cual se trabaja generalmente en un medio líquido.

**SOLVATACION.** Proceso en el cual los precursores se rodean de moléculas de agua.

**SOLVENTE.** Sustancias químicas aptas desde el punto de vista químico para disolver un soluto en particular.

**XEROGEL.** Gel que se obtiene cuando el secado se realiza a temperatura ambiente.



## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalíticamente perovskitas de fórmula general  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  con inclusiones metálicas de Fe, Cu y Mn. Las perovskitas se sintetizaron por el método cerámico y por el método citrato (sol-gel), la caracterización fisicoquímica se realizó por DRX y TPR y la caracterización catalítica se realizó mediante la reacción de oxidación de metil naranja y fenol en condiciones ambientales. Una serie de materiales fueron obtenidos empleando solamente el metal activo según la fórmula teórica  $\text{LaMO}_3$ , y la mejor actividad la registró la perovskita  $\text{LaFeO}_3$  obtenida por el método citrato, con una conversión del 100% de fenol en menos de 1 hora de reacción, selectividad a  $\text{CO}_2$  de 65% en 4 horas de reacción y lixiviación metálica mínima de 0,3 ppm.

Este resultado es de gran importancia en el tratamiento de contaminantes orgánicos tóxicos en medio acuoso diluido, ya que por lo general las perovskitas presentan superficies específicas bajas que hacen que la eficiencia catalítica exhibida por estos materiales dependa directamente de la estabilidad de fase y la actividad de sus sitios. Recientemente, resultados similares han sido obtenidos con arcillas pilarizadas, materiales que a diferencia de las perovskitas, se caracterizan por presentar elevadas superficies específicas al lado de altos volúmenes de microporo, favoreciendo la actividad intrínseca de sus sitios.

## ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization and catalytic performance of perovskite-type oxides  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  have been evaluated, with  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$  and  $\text{Mn}$ . The perovskite mixed oxides were prepared either by ceramic and citrate method. The characterization was made by DRX and TPR and the catalytic evaluation tested in both methyl orange and phenol oxidation with hydrogen peroxide in aqueous media under very mild experimental conditions (atmospheric pressure and  $18^\circ\text{C}$  temperature). The  $\text{LaFeO}_3$  perovskite achieved the best performances 100% of phenol converted in less of 1h and 65% of TOC eliminated after 4h of reaction. The material shows high chemical stability with only 0.3 ppm of ion leached from the structure after catalytic reaction.

The results are quite important in the topic of toxic organics treatment in wastewater. The perovskite-type oxides exhibited very good catalytic activity, despite their low specific surface, suggesting a very active and stable phase has been condensed by the procedure employed. Recently, similar results have been reported but employing pillared clays as catalyst, which are materials that unlike the perovskites, feature high specific surface and micropore volume, favoring significantly the intrinsic activity of their places.

## INTRODUCCIÓN

Cuando en 1890 Ostwald definió un catalizador como una sustancia capaz de modificar la velocidad de una reacción sin consumirse, se abrió una nueva era que podía dar vida al viejo sueño de los químicos de controlar y dirigir las reacciones hacia la formación de los productos deseados. Así, mediante el uso de catalizadores, reacciones que requieren centenares de años para completarse se pueden llevar a cabo en cuestión de horas<sup>1,2</sup>.

La gran mayoría de los catalizadores usados en la industria química se basan en mezclas de óxidos metálicos. Entre estos, los que poseen estructura tipo *perovskita* de fórmula general  $ABO_3$  son de especial interés, ya que presentan la ventaja de incorporar en su estructura a una amplia variedad de elementos, originando combinación de metales con diferentes estados de oxidación que le confieren al material propiedades únicas.

Por otro lado, los avances científicos orientan sus objetivos a procurar solucionar muchos de los problemas ambientales existentes, como una muestra de conciencia humana hacia la conservación de su especie y su entorno, tal es el caso de estudios que intentan remediar y prevenir la contaminación creciente de fuentes naturales de agua por presencia de desechos orgánicos e inorgánicos de difícil biodegradación.

El fenol es un compuesto biorefractario, típicamente presente en las aguas residuales de la industria, altamente tóxico, que ha sido empleado repetidamente como molécula modelo para estudios de oxidación catalítica en aguas residuales<sup>3</sup>. Por tal razón, la evaluación del desempeño catalítico de metales inmovilizados en matrices tipo *perovskita* empleando dicha reacción constituye un gran interés ambiental tanto a nivel nacional como internacional.

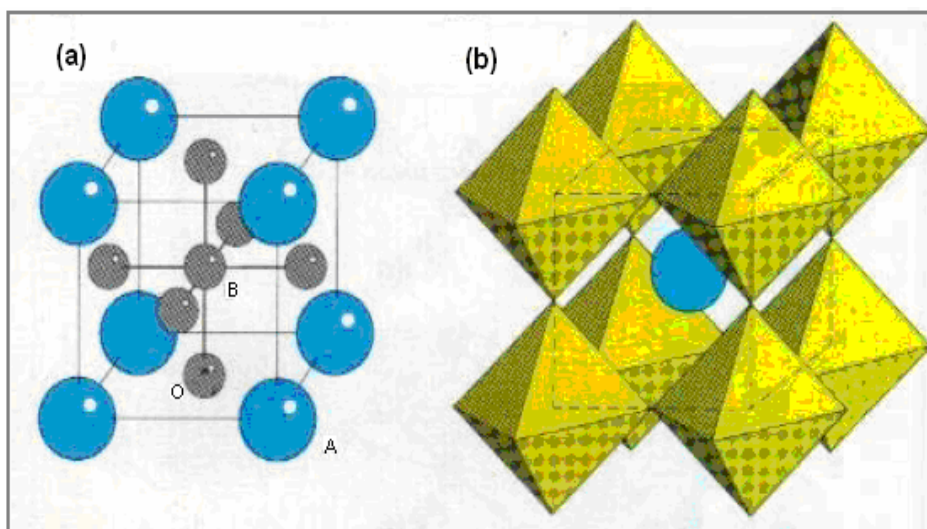
De esta manera, en el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron matrices de tipo *perovskita* de fórmula general  $LaTi_{1-x}M_xO_3$  con inclusiones metálicas de Fe, Cu y Mn evaluando su desempeño en la oxidación catalítica Tipo Fenton con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido, presentándose resultados de gran importancia para la remediación de la contaminación ambiental, en efluentes naturales como industriales.

## 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

### 1.1 PEROVSKITAS.

Las perovskitas son óxidos metálicos mixtos, que deben su importancia en gran medida a la capacidad que presentan para sustituir total o parcialmente sus átomos constituyentes A o B por elementos de transición (las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que las posiciones B están ocupadas generalmente por un metal de transición), los cuales le confieren propiedades físicas y químicas especiales que bajo ciertas condiciones pueden ser aplicadas en el desarrollo de nuevas tecnologías<sup>4</sup>.

Varias referencias<sup>5</sup> reportan que la estructura tipo perovskita toma la fórmula general  $ABO_3$  en donde el átomo central (A) está coordinado con ocho átomos metálicos (B) en los vértices y con doce oxígenos (O) en los puntos medios de las aristas de la celda, resultando útil describir la estructura de otras maneras considerando un ordenamiento *ecc* (estructura cúbica centrada en el cuerpo) de átomos A y O en el que los átomos B ocupan los huecos octaédricos, como lo muestra la Figura 1(a).



**Figura 1.** Estructura cúbica ideal de la Perovskita<sup>6</sup>  $ABO_3$

La estructura puede entenderse como formada por octaedros regulares que, a modo de elementos de construcción, se enlazan entre sí por los vértices en las tres direcciones del espacio como se observa en la Figura 1(b).

Gracias a su versatilidad estructural, las perovskitas presentan una gran variedad de propiedades físicas, lo que ha permitido su aplicación como: materiales piezoeléctricos, ferroeléctricos, dieléctricos o capacitores, superconductores, moduladores de luz, sensores, transductores<sup>6</sup>, entre otros. Igualmente se han realizado numerosos estudios en electromecánica, interacciones ferromagnéticas y de magnetorresistencia<sup>7</sup>.

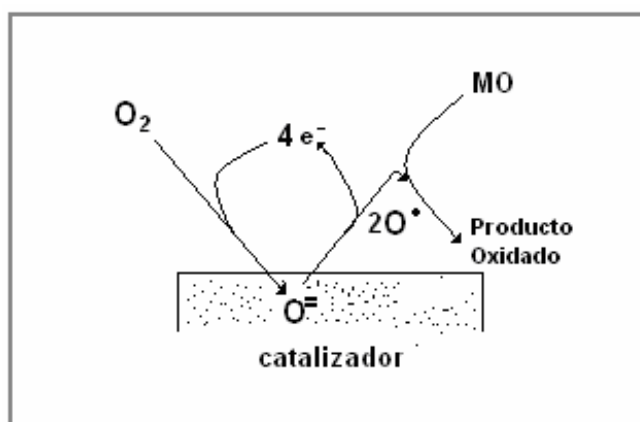
Los óxidos tipo Perovskita manifiestan también propiedades catalíticas inherentes a esta clase de compuestos, debidas a la presencia de cationes metálicos<sup>8</sup>. La presencia de átomos metálicos de gran tamaño, en la posición del átomo A y de iones metálicos de transición en la posición B, caracterizan a esta clase de compuestos como potenciales catalizadores en la combustión y oxidación de un gran número de sustancias orgánicas, principalmente reacciones controladas por la naturaleza de los cationes metálicos del sitio B, y la configuración electrónica de sus orbitales  $d$ <sup>9,10,11</sup>.

Voorhoeve *et al*<sup>5</sup>, ha propuesto dos tipos de procesos catalíticos de oxidación diferentes para explicar el papel de la química de defectos de las perovskitas sobre su actividad; en reacciones en fase gaseosa:

- **Intrafacial.** El catalizador participa como reactivo, consumiéndose parcialmente y regenerándose en un ciclo continuo, la reacción está controlada principalmente por la termodinámica de la reducción/oxidación másica.
- **Suprafacial.** En el que la superficie del catalizador proporciona orbitales atómicos de simetría y energía adecuados para activar los reactivos.

Esta clasificación es muy útil, ya que la transición entre los dos mecanismos se ha explicado en algunos casos asociándola al control en el estado de oxidación del catión B o a la sustitución parcial en los sitios A o B con iones que poseen varios estados de oxidación estables y que provocan especialmente una variación en la no estequiometría del oxígeno, parámetro del que depende marcadamente la actividad catalítica<sup>12</sup>. En estos óxidos, la sustitución parcial de los cationes también induce la formación de defectos en la red, los cuales afectan fuertemente las propiedades de estado sólido, pues es allí justamente donde el sólido presenta mayor reactividad.

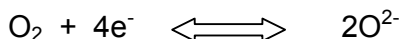
Normalmente, el oxígeno de la celda se muestra como el facilitador de muchas reacciones parciales de oxidación, y esto se debe en gran parte a su mecanismo oxidativo, en el cual, el oxígeno del material es consumido por el contaminante y es restituido de la fase gaseosa en un ciclo continuo<sup>13</sup>.



**Figura 2.** Mecanismo de oxidación catalítica con oxígeno

El mecanismo comprende dos pasos:

1. La inserción de iones  $O^{2-}$  en la red, por el oxígeno de la fase gaseosa y relacionada a la captura de electrones.



2. La formación de radicales  $O^*$  que pueden ser ligados a los hidrocarburos de red



Las ventajas de este ciclo oxidativo permiten procesos catalíticos muy eficientes, pero su activación está sujeta a temperaturas elevadas ( $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), suficientes para activar el ciclo, y presiones altas que mantengan una alta concentración de oxígeno en el medio como lo reportan Barbero *et al.*<sup>10</sup> y Zhongai *et al.*<sup>65</sup>.

Este fundamento ha sido la base que ha promovido el desarrollo de varias investigaciones, afirmando la alta eficiencia de estos materiales en catálisis. Tal es el caso de Isupova *et al.*<sup>14</sup>, que estudió la actividad catalítica de una perovskita de manganeso y calcio en procesos de oxidación de hidrocarburos. Sus resultados son de gran importancia ya que reportó que las propiedades de esta clase de materiales están estrechamente relacionadas con el método de síntesis utilizado, lo cual afecta directamente su área superficial y, por tanto, su actividad.

Blasin *et al.*<sup>15</sup>, realizó un estudio general de la actividad catalítica de una perovskita de manganeso obtenida por el método sol-gel, en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos, especialmente hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (VOC), reportando que este método generó fases más puras y activas, lo que produjo un proceso catalítico efectivo para la oxidación total de hidrocarburos y compuestos oxigenados eliminándolos hasta en un 85 – 90%.

De igual manera Merino *et al.*<sup>16</sup>, utilizando perovskitas con  $B = Co$ , estudió el efecto de la descomposición de propano por medio de la oxidación catalítica reportando que los materiales tipo perovskita facilitan el proceso de descomposición de VOCs, debido a su alta estabilidad térmica y su versatilidad por la gama de sustituciones posibles lo cual estructuralmente permite la presencia de varios estados de oxidación de los metales activos.

Wang *et al.*<sup>7</sup>, empleó una perovskita de hierro con alta superficie específica en la combustión de metano a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  lo que significó una elevada cantidad de oxígeno desorbido (como consecuencia de la temperatura). La reacción de combustión catalítica fue estudiada como una alternativa a la combustión térmica convencional deduciendo que el material utilizado ayudó a que el método sea muy efectivo en producción de energía y reducción de contaminantes  $NO_x$ ,  $CO_x$  y VOCs, que se generan por la combustión incompleta.

Sotelo *et al.*<sup>17</sup>, estudió el desempeño catalítico de una perovskita de cobre en la reacción de oxidación de fenol en fase húmeda con peróxido de hidrógeno como precursor de radicales hidroxilo, reportando alta eficiencia y estabilidad en la reacción, al obtener un 90% de eliminación de carbono orgánico total (COT) en 1 hora de

reacción a 80 °C y lixiviación mínima del metal activo. En este estudio se sugiere una perovskita como catalizador en la reacción de oxidación de fenol en fase húmeda, siguiendo un mecanismo tipo Fenton de generación de radicales libres.

## **1.2 PROCESO DE SÍNTESIS SOL-GEL**

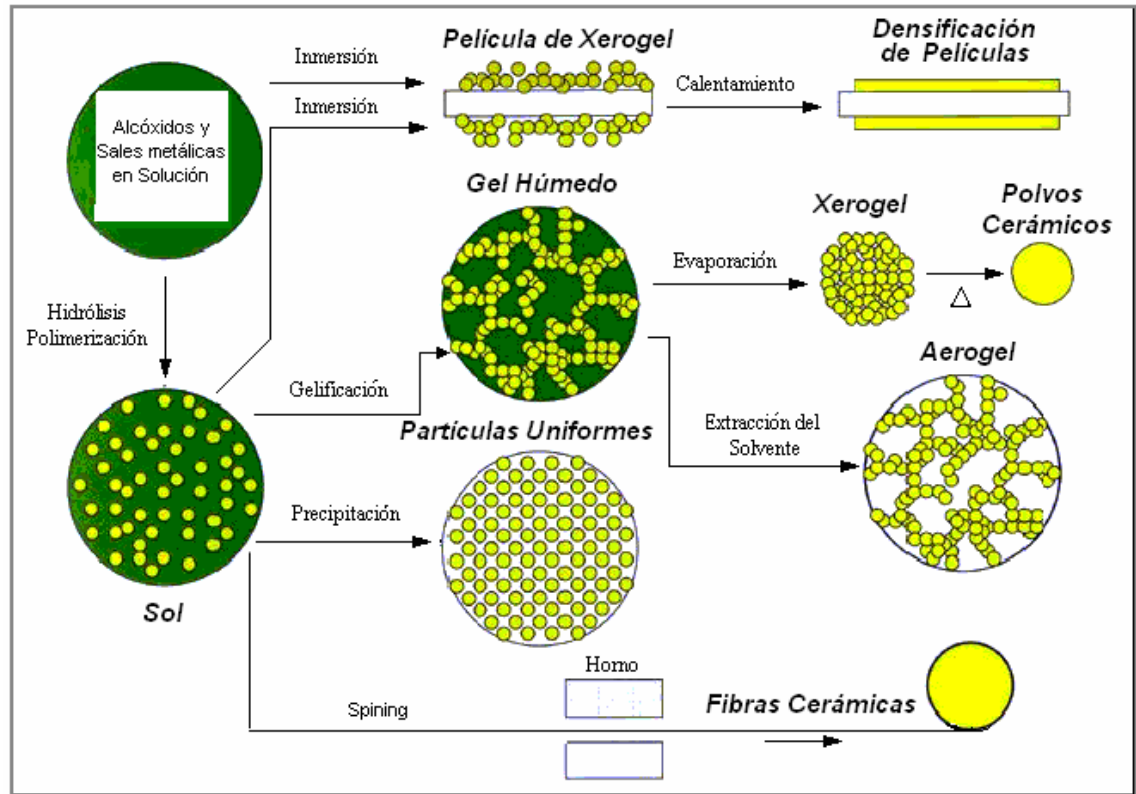
Dadas las necesidades tecnológicas actuales, con el objeto de optimizar las propiedades de los materiales cerámicos funcionales para su empleo en diversas áreas de la catálisis, se han venido desarrollando una serie de métodos de síntesis de polvos cerámicos que presentan numerosas ventajas respecto a los métodos convencionales, debido a que posibilitan un mayor control sobre la pureza química y la morfología de las partículas, bajos costos y amplia versatilidad en el proceso de manufactura.

Normalmente los óxidos tipo perovskita no se encuentran disponibles comercialmente y deben ser sintetizados en el laboratorio. El método cerámico es el más usado; involucra reacciones sólido-sólido y requiere de altas temperaturas para la preparación de materiales con una morfología especial, como monocristales o laminares. Es un método muy sencillo aunque los sólidos sintetizados presentan pobre homogeneidad y áreas superficiales bajas debido a procesos de sinterización<sup>18</sup>.

Por otro lado, los métodos sol-gel se inscriben dentro de los llamados procesos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base en óxidos metálicos, que permiten obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos, derivatizados, y otros<sup>8</sup>. Es uno de los procesos más completos para la fabricación de vidrios, cerámicas y en general de un elevado número de compuestos inorgánicos, debido a la posibilidad de efectuar variaciones en el proceso, permitiendo la obtención de cerámicas con propiedades de mayor impacto y fiabilidad que despiertan gran interés en el desarrollo de nuevas investigaciones por sus aplicaciones industriales y en las ciencias básicas.

La técnica de la química sol-gel ha sido ampliamente descrita por Allain Pierre<sup>19</sup>; el proceso es una alternativa versátil a la fabricación de materiales cerámicos y vítreos como se muestra en la Figura 3.

El método involucra la transición de un sistema líquido (sol) principalmente coloidal, a uno sólido (gel). Los materiales de partida empleados en la preparación del sol son normalmente sales inorgánicas o metalorgánicas como alcóxidos metálicos. En este proceso, el precursor se somete a una serie de pasos de hidrólisis y reacciones de polimerización con ácidos o bases como catalizadores para formar el sol<sup>8,20</sup>.



**Figura 3.** Esquema de síntesis por el método sol-gel<sup>2</sup>.

**1.2.1 Soluciones Precursoras.** Habitualmente en este proceso se distinguen dos grandes grupos de precursores a saber: los alcóxidos, que permiten obtener una suspensión coloidal o hidrosol; y las sales metálicas, con las que se obtienen compuestos metalorgánicos disueltos en un medio apropiado<sup>21</sup>.

**1.2.1.1 Alcóxidos.** Son compuestos con fórmula química  $M(OR)_Z$ , estos generalmente deberán estar disueltos en un solvente apropiado como un alcohol u otra sustancia orgánica volátil que asegure una buena hidrólisis-condensación para la formación de los óxidos cerámicos correspondientes.

**1.2.1.2 Sales Metálicas.** Cuando las sales metálicas son usadas como precursores, estas deben estar disueltas en un medio acuoso. La sal metálica con fórmula general  $MX$  se disocia en dos iones que se dispersan en la solución, de los cuales los aniones  $X^-$  pueden ser eliminados sistemáticamente para producir los correspondientes óxidos cerámicos<sup>19</sup>.

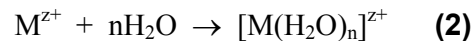
Tras diversas etapas de mezcla (condensación y polimerización), estas dos clases de precursores pueden evolucionar a geles, formando una red tridimensional con una microestructura de escala coloidal formada por una estructura sólida continua junto a una fase líquida (también continua), que interconectadas entre sí de manera estable proporcionan elasticidad al gel.



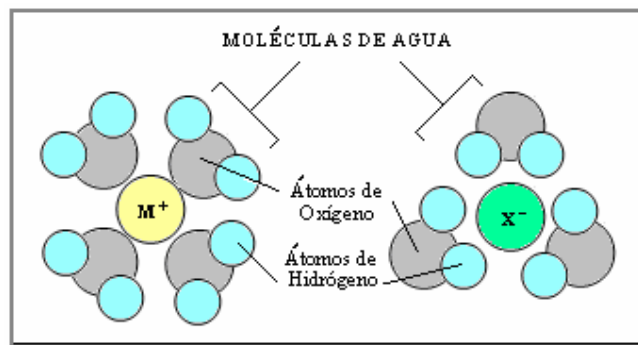
## 1.2.2 Química del Proceso Sol-Gel.

**1.2.2.1 Hidrólisis.** Es la etapa de formación de las suspensiones coloidales o soles por la mezcla de los precursores en un disolvente adecuado (normalmente agua para las sales inorgánicas y alcoholes o solventes orgánicos para los alcóxidos) a un valor de pH que prevenga la precipitación<sup>22</sup>.

Cuando se disuelve una sal inorgánica en agua pura, los cationes metálicos  $M^{z+}$  se solvatan con moléculas de agua, rodeándose de una esfera de hidratación, formando enlaces parciales catión metálico-oxígeno por la diferencia de carga entre los dos átomos<sup>19</sup>:



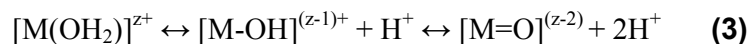
Este proceso puede apreciarse mejor observando la Figura 4, en la cual, varias moléculas de agua rodean al catión metálico  $M^{z+}$  y al anión correspondiente  $X^-$ .



**Figura 4.** Solvatación de un catión  $M^+$  y un anión  $X^-$

Para cationes de metales de transición, la transferencia de carga se produce entre los orbitales básicamente de oxígeno en la molécula de agua y los orbitales  $d$  vacíos del metal, haciendo que el hidrógeno quede parcialmente cargado positivamente, volviendo más ácida la molécula de agua<sup>23</sup>.

Dependiendo de la acidez del agua, y por tanto de la magnitud de la transferencia de carga, se produce el siguiente equilibrio, que se define como hidrólisis:



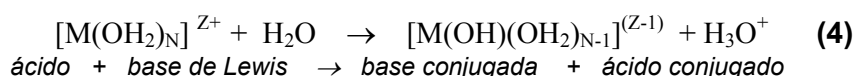
En esta ecuación se definen tres tipos de ligantes presentes en medio acuoso, los cuales son de gran importancia en la comprensión de la naturaleza del proceso sol-gel, los cuales son:

- ✓  $[M-(OH_2)]$  Ligante “acu”.
- ✓  $[M-OH]$  Ligante “hidroxo”.
- ✓  $[M=O]$  Ligante “oxo”.

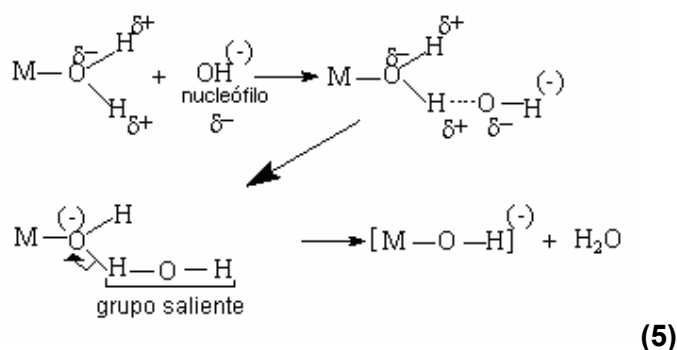
El equilibrio o grado de estabilidad de las especies metálicas depende directamente de la naturaleza del metal (estado de oxidación), y del grado de solvatación que permita cada especie<sup>19</sup>.

**Formación de Ligantes Acuo.** Los ligantes acuo formados a lo largo del proceso de hidrólisis, son aquellos que se dan por la solvatación del catión metálico por acción de las moléculas de agua, que se agrupan alrededor de este último por la diferencia de cargas que ambos experimentan, tanto el agua (debido al átomo de oxígeno con carga parcial negativa), como el catión metálico (con carga positiva), formando enlaces parciales que contribuyen a la formación de los hidróxidos metálicos<sup>8,24</sup>.

**Formación de Ligantes Hidroxo.** Se presentan cuando el metal solvatado es suficientemente ácido y la molécula de agua actúa como una base de Lewis<sup>19,25</sup>.

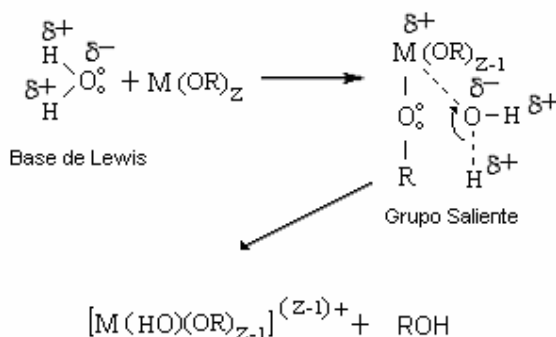


Una forma equivalente de la reacción de desprotonación explica la formación de ligantes hidroxo por adición de una base a la solución. Esta reacción presenta el siguiente mecanismo<sup>19</sup>:



En este mecanismo, un ion nucleofílico libre  $OH^-$  ataca un átomo de hidrógeno de una molécula de agua enlazada al metal  $M$  en la primera etapa de la solvatación. Este hidrógeno tiene una carga parcial positiva, y la carga electrónica del ion  $OH^-$  es transferida sobre este punto, debilitando el enlace  $O-H$  de la molécula de agua actuando como ligante. Finalmente la molécula de agua es liberada y el inicialmente ligante acuo queda convertido en hidroxo; estas reacciones de desprotonación ocurren de una manera compleja y extensa.

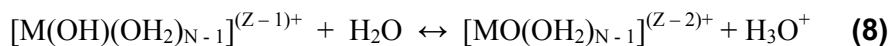
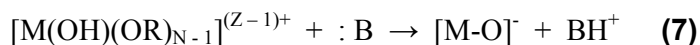
En el caso de los alcóxidos, el correspondiente mecanismo para la formación del ligante hidroxo se ilustra en la siguiente reacción la cual, consiste en la sustitución nucleofílica en la que una molécula de agua es suficientemente nucleófila para atacar el alcóxido<sup>23</sup>.



(6)

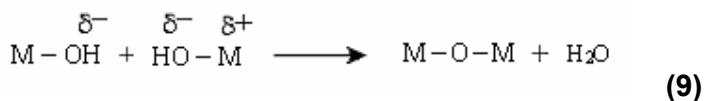
Dependiendo de la cantidad de agua y precursor, la hidrólisis puede producirse completamente  $\text{M}(\text{OH})_z$  o parcialmente  $\text{M}(\text{OR})_{z-1}(\text{OH})_z$ .

**Formación de Ligantes Oxo.** La formación de este ligante, tanto en las sales metálicas como en los alcóxidos se da generalmente con ayuda de un agente químico que actúa como una base de Lewis, la cual juega el papel de nucleófilo fuerte formando óxidos ácidos. Para el caso de los alcóxidos (ecuación 7), como para las sales metálicas (ecuación 8), esta base de Lewis puede ser una molécula de agua o grupos  $\text{NH}_3$ .



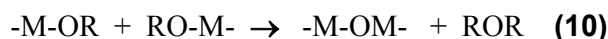
**1.2.2.2 Condensación.** En esta etapa se producen reacciones de formación de puentes hidroxilo ( $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ ) o puentes oxo ( $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ). Por definición, en estas reacciones se libera una molécula pequeña, como agua (precursores inorgánicos) o alcoholes (precursores orgánicos)<sup>26</sup>.

Según Wade,<sup>27</sup> en los precursores inorgánicos donde el metal se encuentra en forma de complejo acuo-hidroxido, la condensación tiene lugar normalmente por un proceso de sustitución nucleofílica donde las especies  $\text{M}-\text{OH}$  actúan como nucleófilos y las moléculas de agua como grupos salientes:



Además los precursores eléctricamente cargados, no se pueden condensar indefinidamente y alcanzar así una fase sólida. En realidad, la policondensación se limita en estos casos a la formación de policationes, debido a que los grupos  $\text{OH}^-$  de las especies catiónicas que se van formando (hidróxidos complejos y mixtos correspondientes al metal incrustado), pierden su carácter nucleofílico deteniéndose la condensación en una fase determinada, dependiente de las condiciones experimentales adoptadas, y en particular del pH del medio<sup>28,29</sup>.

Para el caso de un alcóxido metálico como precursor, la reacción de condensación, se produce de forma semejante:

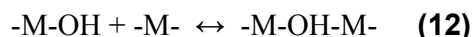


Tanto en las sales metálicas como en los alcóxidos, las reacciones de condensación pueden darse por dos vías a saber la Olación y la Oxolación<sup>19</sup>.

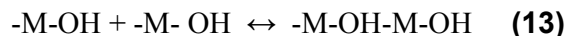
**Condensación por Olación.** Este proceso se lleva a cabo en sales metálicas inicialmente con el atrapamiento del ligante hidroxilo entre dos átomos metálicos cuando los cationes presentan baja carga, en este caso se sufre un mecanismo de sustitución  $S_N1$ .



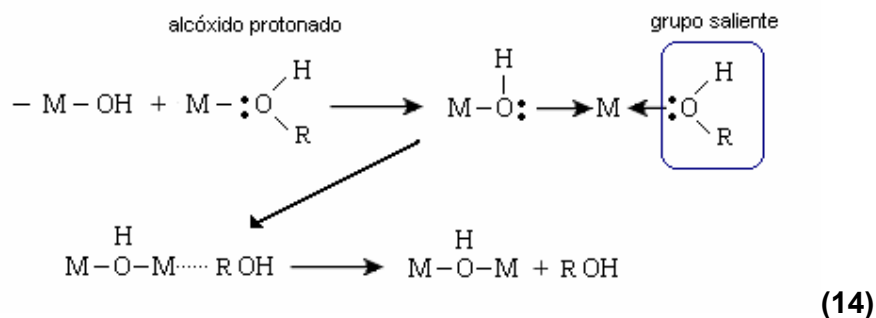
Donde:



De esta manera se da una reacción de adición nucleofílica ( $A_N$ ), la cual también es posible cuando el número de coordinación del átomo metálico incrementa. en este caso:



Para el caso de los alcóxidos, el primer paso es la formación del puente “ol” como se muestra en la siguiente reacción:



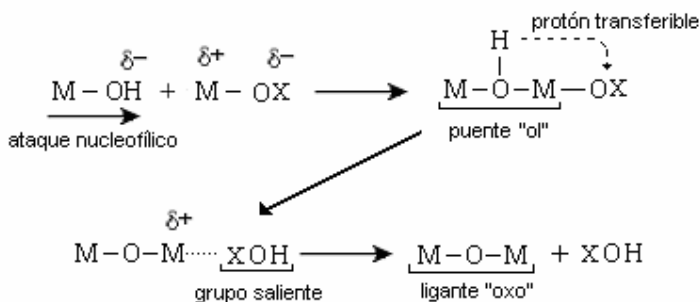
Este puente primero es estabilizado entre dos átomos metálicos para que se pueda dar la formación de un puente “oxo” a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica  $S_N2^{19,30}$ .

Según Yamane<sup>26</sup>, una reacción cualquiera de sustitución nucleofílica requiere de tres partes específicas a saber:

- ✓ Un electrón-donor, denominado nucleófilo. Este es el átomo o grupo molecular con una alta carga parcial negativa  $\delta^-$ .
- ✓ Un electrón aceptor, denominado electrófilo. Este es el catión metálico M con una carga parcial positiva  $\delta^+$ .

- ✓ Un grupo saliente fácilmente removible. Este es el ligante del metal M con una alta carga parcial positiva  $\delta^+$ .

**Condensación por Oxolación.** En la condensación por oxolación siempre se involucra la formación de un puente "ol" que se transforma en el ligante oxo, a través de sustituciones nucleofílicas  $S_N2$ . La reacción generalizada para los alcóxidos (R) y las sales metálicas (H) se muestra a continuación donde X = R ó H:



(15)

De esta manera, el proceso de condensación evoluciona a la siguiente etapa que consiste en la gelificación del material.

**1.2.2.3 Gelificación.** Las reacciones de condensación y policondensación siguen produciéndose, y el precursor evoluciona con el tiempo hasta convertirse en un gel. En el caso de que el precursor sea un alcóxido, normalmente solo con el agua añadida es suficiente para obtener el gel; sin embargo, si el precursor es una sal inorgánica, las reacciones de condensación-policondensación están limitadas, y es necesaria la adición de una base que aumente el pH del medio para que el gel llegue a formarse<sup>19,31,32</sup>.

**1.2.2.4 Envejecimiento o Digestión.** El envejecimiento del gel consiste en mantenerlo por un periodo de tiempo (de horas a días) en el líquido que lo envuelve. Las reacciones de policondensación y la formación de enlaces no se detienen en el punto de gelificación, continúan produciéndose si el gel se mantiene en digestión. Se producen procesos de disolución-reprecipitación en el interior de los poros del gel, lo que incrementa el espesor de las uniones entre partículas y la porosidad decrece.<sup>31</sup> También se producen fenómenos de sinterización, que consisten en la disminución espontánea, por la formación de nuevos enlaces en reacciones de condensación, de la estructura del gel, y como resultado la expulsión de líquido de los poros. Todos estos procesos aumentan la fortaleza de la estructura del gel, que le proporcionará una mayor resistencia a la sinterización en las etapas de secado<sup>19,21</sup>.

**1.2.2.5 Secado.** En esta etapa el líquido que se encuentra en la estructura de poros del gel es eliminado. La evaporación de este líquido a presión ambiente, que conduce a los xerogeles, aumenta la presión capilar dentro de los poros y provoca la reducción de la estructura del gel. Si el diámetro del poro es pequeño, se producen grandes presiones capilares, que pueden conducir a una ruptura brusca de la estructura del gel. La extracción del líquido en condiciones supercríticas, que conduce a los aerogeles, no produce tensiones capilares, y la estructura del gel se mantiene en gran medida, por lo que los aerogeles poseen grandes volúmenes de poros y muy bajas densidades con

una estructura de poro que se extiende entre los niveles de la nanoescala y que por tanto abarca desde los microporos hasta los macroporos<sup>21</sup>.

**1.2.2.6 Estabilización y Densificación.** Pierre<sup>20</sup> y Hench<sup>23</sup>, afirman que la transformación del hidrosol (dispersión coloidal en agua; en el caso de las sales metálicas) y/o del alcósol (dispersión coloidal en alcohol; en el caso de los alcóxidos), en gel se lleva a cabo por un proceso de estabilización o gelificación que se inicia en el proceso de condensación con un fuerte aumento de la viscosidad y que finalmente conduce a una coagulación con la formación de un material rígido altamente poroso, dando lugar después a una red tridimensional. La transformación final a un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento hasta temperaturas por lo general superiores a 800 °C. A lo largo de este tratamiento térmico se va eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción produciéndose una progresiva densificación del mismo.

Fernández *et al.*<sup>21</sup>, afirma que la mayor parte del agua libre retenida entre sus poros se desprende a temperaturas inferiores o iguales a 110 °C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150 °C, y finalmente el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas. Además de esta deshidratación escalonada se va a producir en esta etapa la eliminación de otros componentes mas o menos volátiles resultantes de la descomposición de algunas de las sales incorporadas a la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y por lo tanto de la superficie específica ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

Los grupos OH<sup>-</sup> residuales y más aun, las impurezas de iones alcalinos que eventualmente acompañan a la mezcla actúan como mineralizadores y pueden inducir la cristalización del gel a temperaturas no muy altas. Para reducir este riesgo generalmente debe efectuarse un lavado del gel<sup>33</sup>.

### 1.3 FENÓMENOS CATALÍTICOS

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional llamada catalizador, que idealmente no resulta alterada químicamente en el transcurso de la reacción, además, es catalogada como una herramienta importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos solidarios con el medio ambiente puesto que mediante el uso de catalizadores se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales que usualmente pueden ser fácilmente recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el que se puede disminuir también el consumo energético de los procesos donde se aplique.

**1.3.1 Clasificación:** De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico en dos grandes dominios:

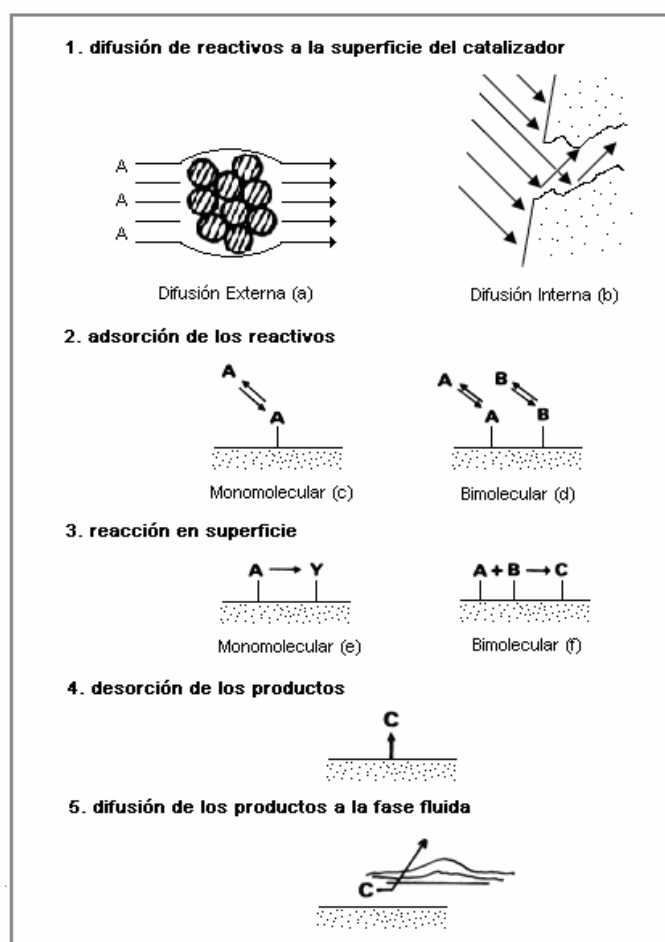
**1.3.1.1 Catálisis homogénea.** Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción

similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias<sup>35</sup>.

**1.3.1.2 Catálisis heterogénea.** El catalizador está presente en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa. La reacción catalizada ocurre en la interfase, es decir, en la superficie del catalizador<sup>35</sup>.

Normalmente, cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos (Figura 5):

1. Difusión de reactivos a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción en superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de productos hacia la fase fluida.

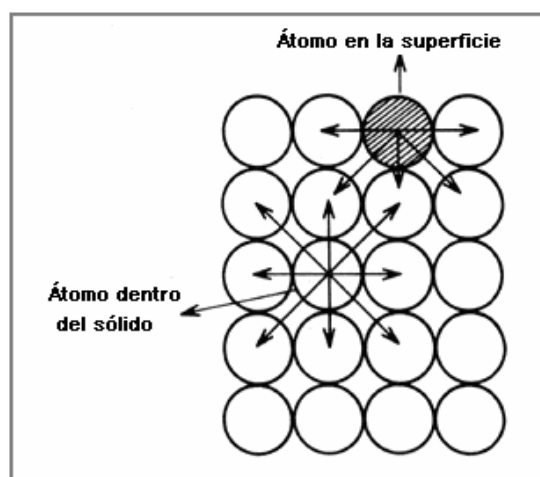


**Figura 5.** Mecanismo general de reacción por catálisis heterogénea

En este caso, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido, siendo estas ocasionalmente un reflejo de la química del sólido<sup>35</sup>.

**1.3.2 Adsorción.** Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie, esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reactivo se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requisito conduce al concepto de adsorción<sup>37</sup>.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Esta superficie, puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias descompensadas. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 6). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo es más acentuada debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o **quimisorción**<sup>36</sup>.



**Figura 6.** Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido.



Algunas de las características de la quimisorción son:

- Especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Interacción del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
- Proceso activado no espontáneo. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física o menos frecuentemente, **fisisorción**. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego<sup>34</sup>.

**1.3.3 Características de un Catalizador.** Drogguett<sup>37</sup> afirma que un catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico y entre estas se encuentran:

**1.3.3.1 Actividad.** Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la misma sin catalizador, bajo idénticas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de masa de catalizador. Sin embargo, la conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reactivas, definidas por la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio, y por lo tanto tampoco la magnitud de la constante.

**1.3.3.2 Selectividad.** Es la propiedad del catalizador de favorecer la formación de determinada especie entre un conjunto de productos posibles de la reacción. Un catalizador de alta selectividad proporciona un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de productos secundarios.

**1.3.3.3 Estabilidad.** Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de reacción suficiente para ser aplicable a nivel industrial. Un catalizador pierde eficacia con el tiempo, debido a cambios físicos y/o químicos durante la reacción. La pérdida de estabilidad se atribuye generalmente a las siguientes causas:

- **Envenenamiento.** Consiste en la adsorción irreversible de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios activos del sólido. Generalmente, el envenenamiento inactiva el catalizador y éste debe renovarse.

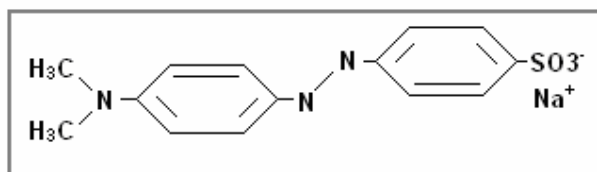
- **Envejecimiento.** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente en reacciones llevadas a cabo a alta temperatura.

#### 1.4 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES HÍDRICOS

En las tres últimas décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, adoptando normas estrictas con el control de contaminantes, pues la escasez de la misma y el incremento dramático de las enfermedades en los animales y en el hombre han dado la voz de alerta para que se tomen medidas sobre la necesidad de preservación de este recurso natural<sup>6</sup>.

La industria textil produce una gran cantidad de efluentes altamente coloreados, por lo general tóxicos y de una alta resistencia a la eliminación por métodos biológicos. La producción anual aproximada de tintes en todo el mundo es de  $7 \cdot 10^5$  ton., lo cual ha generado un gran interés investigativo debido a su extremo daño en el medio ambiente.

El tinte industrial metil naranja es un compuesto altamente irritante al contacto con la piel, ojos, membranas mucosas y tracto respiratorio, de fórmula general  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , nocivo en caso de absorción cutánea o inhalación, y tóxico por ingestión. Compuesto orgánico de difícil degradación, mutagénico en cantidades mayores a 4 mg/L<sup>38</sup>.



**Figura 7.** Estructura del tinte Metil Naranja

Por otro lado, dentro de los contaminantes hídricos, los fenoles constituyen uno de los grupos más indeseables, pues le confieren al agua características organolépticas desagradables y nocivas para la salud humana. Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general  $ArOH$ , donde  $Ar$  corresponde a un compuesto aromático que puede contener otros sustituyentes<sup>39</sup>.

La intoxicación por fenol puede producir coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, provoca la muerte por falla respiratoria o shock. Los fenoles y compuestos fenólicos se encuentran comúnmente en las aguas residuales de numerosas industrias, entre ellas, la industria papeleras, de remoción de pinturas, industria química de producción de pesticidas, herbicidas y fungicidas, las diferentes etapas de la industria del petróleo, generadoras de resinas y la preservación de madera<sup>6</sup>.

Los criterios de calidad admisibles para la destinación del agua para consumo humano según la reglamentación del Ministerio de Salud Pública estipula que el valor máximo admisible para el fenol debe ser de 0,001 mg/L; cualquier exceso de este contaminante presenta efectos adversos sobre la salud humana<sup>41</sup>.

#### **1.4.1 Procesos Convencionales de Tratamiento para la remoción de Contaminantes Hídricos**

**1.4.1.1 Adsorción.** La adsorción es la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida (adsorbente) y el nivel de adsorción depende en general del tipo y superficie específica del adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los contaminantes se pueden adsorber sobre una serie de materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros. Una vez el contaminante se encuentre adsorbido se debe realizar algún tipo de tratamiento para reutilizar el adsorbente. Sus principales desventajas son los costos derivados de la regeneración o disposición final, la tendencia a formar obstrucciones hidráulicas y la necesidad de adicionar material para compensar las pérdidas. Los adsorbentes poliméricos sintéticos, poseen una alta selectividad y mayor resistencia mecánica pero tienen un costo muy elevado.

**1.4.1.2 Extracción.** En este proceso se utiliza un solvente y se ponen en contacto dos fases inmiscibles (fase acuosa y solvente), lográndose la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia el solvente. La extracción de fenoles con solventes es económicamente justificable cuando la concentración es superior a 1000 mg/L. Las pérdidas por solvente y la corriente contaminante-solvente crean problemas adicionales de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los contaminantes suelen estar todavía presentes en niveles de cientos de mg/L, inadmisibles según la normatividad.

**1.4.1.3 Intercambio Iónico.** Se emplea para la remoción de fenoles en estado ionizado y se justifica la utilización de este proceso cuando la concentración de fenol es superior a 1000 mg/L. El fundamento de este proceso es el intercambio de un ión en la estructura del material de intercambio, por un ión en solución; posteriormente el material de intercambio debe regenerarse y el fenol se obtiene a mayor concentración. Presenta como principal desventaja su alto costo.

**1.4.1.4 Tratamiento electroquímico.** El tratamiento electroquímico es llevado a cabo aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos. En uno de ellos ocurre una reacción de oxidación (ánodo) mientras que en el otro tiene lugar una reacción de reducción (cátodo). Presenta como desventajas el alto costo por el consumo de energía prohibitivo para el tratamiento de grandes volúmenes de efluente.

**1.4.1.5 Oligomerización enzimática.** En este campo se aprovecha la posibilidad de ciertas sustancias (óxidos de manganeso y de hierro) y enzimas (polimerasas) para sustraer del medio oxígeno elemental y llevar a cabo una oxidación secuencial que da como resultado la formación de enlaces C–O–C entre anillos fenólicos, generando compuestos de mayor peso molecular. Su principal desventaja se presenta en el crítico control de los procesos, siendo necesario garantizar temperaturas inferiores a 40 °C, pH entre 6,5 y 7,5 y concentración del sustrato no superior a 200 ppm, para evitar una disminución en la actividad enzimática, que tiene carácter irreversible.

**1.4.1.6 Biodegradación.** En este proceso los microorganismos utilizan los compuestos presentes en el agua, incluido el contaminante como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios. Los procesos de biodegradación han sido reportados desde hace algunos años, pero debido a su

toxicidad, aún a concentraciones bajas (200 mg/L), pueden fenoles y otros contaminantes, afectar gravemente el proceso, inhibiendo el crecimiento microbiano o actuando como biocidas. Algunos fenoles son intrínsecamente refractarios (no biodegradables), y otros compuestos usualmente presentes en estas aguas pueden también afectar la eficiencia del proceso. La biodegradación es muy sensible a cambios inesperados en las concentraciones de las corrientes de alimentación, las cuales pueden matar los microorganismos o disminuir considerablemente la velocidad del proceso. Así mismo, se requieren grandes volúmenes de almacenamiento, pues los tiempos de residencia pueden ser de varios días. Los efluentes finales poseen algunas características indeseables en cuanto a turbiedad, color, salinidad y en algunos casos presentan una baja sedimentación del lodo.

**1.4.1.7 Incineración.** La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua. Los controles ambientales exigen 1600 °C como temperatura de operación para este proceso, lo que convierte a esta opción en una forma energéticamente costosa de tratamiento, además, se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan o reducen la eficiencia de la mayoría de los catalizadores. Para efluentes con concentraciones relativamente bajas el costo es prohibitivo.

**1.4.1.8 Procesos de Oxidación Convencionales.** En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido y algunas combinaciones de estos. En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige particularmente por la manipulación de los mismos<sup>42</sup>.

De los anteriores métodos, ninguno logra una remoción óptima, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de insumos químicos y/o energía y por ello la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años ha promovido la detoxificación mediante tecnologías avanzadas de oxidación como una alternativa eficiente<sup>6,42</sup>.

**1.4.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación.** Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) se han definido como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH<sup>\*</sup>). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

El cuadro 1 muestra un listado de las TAOs reportadas, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

**Cuadro 1.** Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación<sup>43</sup>.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>).</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>).</li> <li>• Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica</li> <li>• Oxidación Catalítica en fase húmeda con <math>H_2O_2</math> (CWPO)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub y supercrítica.</li> <li>• Procesos fotoquímicos.</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno.</li> <li>• UV/<math>O_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea.</li> </ul>

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores<sup>43</sup>.

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) que tratan contaminantes orgánicos tóxicos no biodegradables contenidos en los efluentes industriales son una buena alternativa a las ya existentes. Las primeras alternativas planteaban los métodos de oxidación en fase húmeda con aire (WAO), que consisten en la oxidación catalítica de la carga de carbono orgánico e inorgánico presente en los efluentes, mediante la generación catalítica de radicales  $OH^\bullet$  a partir del oxígeno gaseoso del aire u oxígeno puro. Para llevar a cabo la depuración del agua por este método, son necesarias temperaturas elevadas (180-315 °C), para incrementar la velocidad de reacción, y presiones elevadas (2-15 MPa) para mantener el agua en estado líquido y aumentar la concentración del oxígeno en solución, por lo tanto, el proceso resulta técnicamente costoso puesto que se requieren tiempos de residencia prolongados y materiales resistentes a la corrosión para la construcción de los reactores<sup>40</sup>.

Los altos costos energéticos asociados a este tipo de procesos los hace prohibitivos en el tratamiento de efluentes con cargas diluidas de tóxicos, y el proceso comienza a ser autotérmico sólo con cargas superiores a 20 g/L en DQO (demanda química de oxígeno), por tal razón, otras tecnologías avanzadas de oxidación emplean un catalizador apropiado que realiza la oxidación en condiciones de operación más suaves disminuyendo los tiempos de residencia, y permitiendo que el tratamiento de efluentes con cargas diluidas de tóxicos sea económicamente viable<sup>44</sup>.

Por otro lado, están las TAOs, que proceden bajo presiones y temperaturas próximas a las condiciones ambientales. Estos métodos combinan la acción de un agente oxidante junto con la de un catalizador y/o una radiación<sup>45</sup>. Así, se tienen entre otros:

1.  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ( $Fe^{3+}$ )/UV Proceso Fenton fotoasistido
2.  $TiO_2/h\nu/O_2$  Proceso fotocatalizado
3. Métodos con ozono:  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/catalizador$ .

Éstos, así como los métodos WAO llevan a la mineralización completa de los contaminantes hasta CO<sub>2</sub> y agua, generando una degradación parcial de los compuestos no biodegradables en intermediarios biodegradables.

El HO• es una especie altamente reactiva pero a la vez, presenta baja selectividad de ataque sobre un amplio espectro de moléculas orgánicas, un atributo muy importante cuando se desea tratar aguas residuales y resolver un problema de contaminación<sup>43</sup>. En el cuadro 2 se comparan las constantes de velocidad para la oxidación de algunas moléculas orgánicas con ozono y con el radical HO• donde puede observarse la extraordinaria reactividad de la segunda especie, cuya velocidad de oxidación sobre la mayoría de sustratos orgánicos supera, por al menos seis ordenes de magnitud, la del ozono.

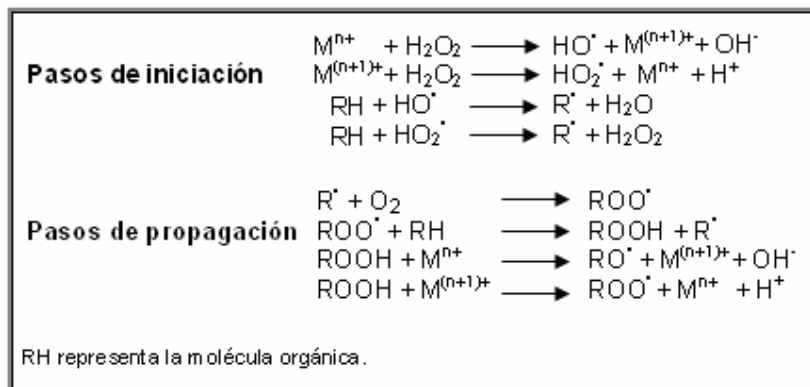
**Cuadro 2.** Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de una variedad de compuestos con HO• y/u O<sub>3</sub><sup>42</sup>.

Compuesto Orgánico	K (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	O <sub>3</sub>	HO•
Benceno	2	7.8*10 <sup>9</sup>
Tolueno	14	7.8*10 <sup>9</sup>
Clorobenceno	0.75	4*10 <sup>9</sup>
Tricloretileno	17	4*10 <sup>9</sup>
Tetracloroetileno	< 0.1	1.7*10 <sup>9</sup>
n-butanol	0.6	4.6*10 <sup>9</sup>
terc-butanol	0.03	0.4*10 <sup>9</sup>
Ácido fórmico	---	1.3*10 <sup>8</sup>
Ácido acético	---	9.2*10 <sup>6</sup>
Fenol	---	6.6*10 <sup>9</sup>

El peróxido de hidrógeno es considerado comúnmente un oxidante polivalente, presenta un potencial redox relativamente fuerte en comparación a otros (O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>). Es muy estable, miscible en agua y su descomposición permite la formación de radicales hidroxilo OH•. Además, el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la velocidad de reacción muestra que con éste se obtienen mayores velocidades de degradación que con O<sub>3</sub><sup>42</sup>.

Además, es importante resaltar que el hecho de emplear en la mayoría de los casos peróxido de hidrógeno como agente oxidante, presenta la ventaja de que su descomposición produce especies inocuas (agua y oxígeno) como subproductos, y que minimiza los costos asociados con la reacción puesto que su valor comercial no es muy elevado.

En el esquema de reacción indicado en la Figura 8, se resume de manera muy sencilla el mecanismo ampliamente aceptado para la activación del peróxido de hidrógeno por iones metálicos (proceso Fenton)<sup>45</sup>.



**Figura 8.** Mecanismo de la reacción tipo Fenton vía radicales libres<sup>40</sup>.

Los pasos de iniciación consisten en la generación del radical hidroxilo catalizada por el catión metálico. La primera reacción es más rápida que la segunda, pero la formación del radical  $HO_2^\bullet$  por  $M^{(n+1)+}$  también conlleva a la descomposición del sustrato orgánico mediante la generación de radicales  $R^\bullet$ . El ataque de los radicales  $HO^\bullet$  sobre las moléculas orgánicas suele ocurrir sobre el enlace C—H, bien sea por extracción de un átomo de hidrógeno (como se ilustra en la tercera reacción) o por adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos, en cuyo caso se forman hidroxiradicales orgánicos también muy reactivos.

De todas las tecnologías avanzadas de oxidación, la activación del peróxido de hidrógeno mediante un catalizador sólido (oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno CWPO), resulta ser el proceso más promisorio económica y tecnológicamente<sup>46,47</sup>. En base a esto se han realizado diversos estudios los cuales proponen variaciones en las condiciones de tratamiento con presión y temperatura controladas, como por ejemplo el estudio realizado por Barrault *et al.*<sup>48</sup>, que evidenció actividad catalítica y estabilidad química de una arcilla pilarizada con cobre a 40 °C, alcanzando una conversión de TOC del 50%. Luengo *et al.*<sup>49</sup>, trabajó con temperatura de 90–110 °C para un conversión de TOC del 60% con una arcilla modificada con hierro.

Christoskova *et al.*<sup>51</sup>, reportó un estudio acerca de la oxidación catalítica de fenol por medio de un óxido de cobalto modificado con hierro, presentando alta actividad catalítica y selectividad en condiciones ambientales, con productos intermediarios mínimos ( $CO_2$ , catecol, hidroquinona, hidroxihidroquinona), a los 20 min. de reacción.

Guélou *et al.*<sup>52</sup>, realizó un estudio con una arcilla pilarizada de hierro y peróxido de hidrógeno como agente oxidante reportando una dependencia clara de la actividad catalítica con la temperatura (70 °C), alcanzando en 4h de reacción, un 80% de TOC y 100% de conversión de fenol.

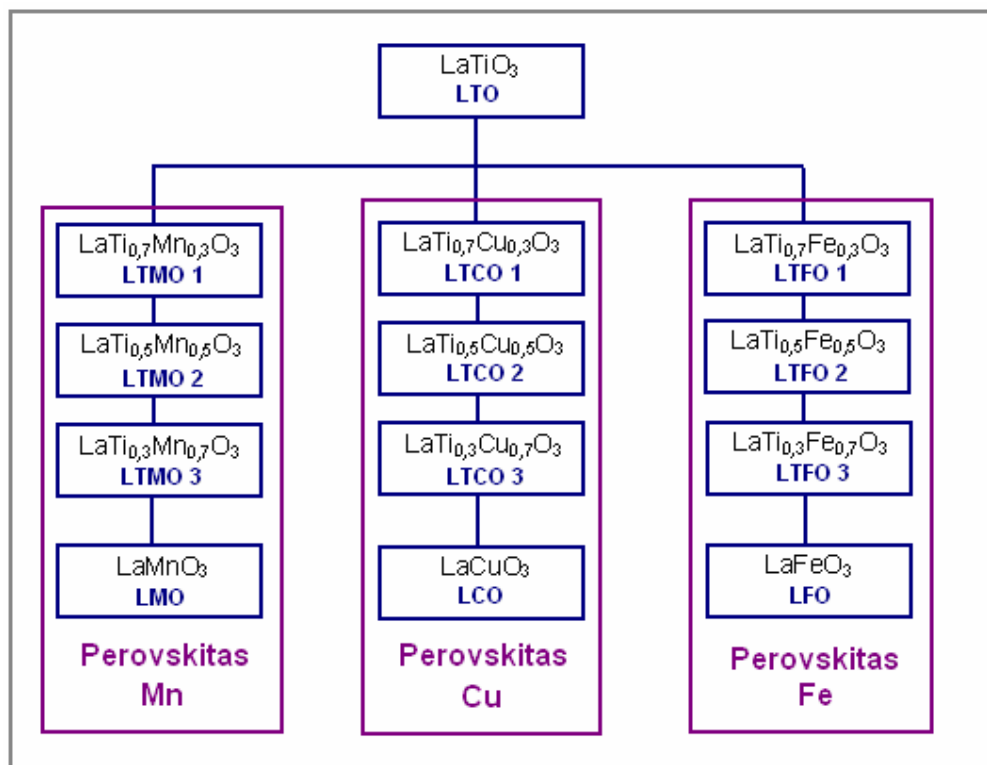
Galeano<sup>41</sup> evaluó arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe en la oxidación catalítica de fenol, reportando una alta eficiencia debido, en gran parte, a la actividad oxidativa del hierro incrustado, presentando una oxidación del 100% de fenol en 2h, con una selectividad de 62% a  $CO_2$  luego de 4h de reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Carriazo *et al.*<sup>52</sup> modificó arcillas con Fe y Cu preparadas a partir de montmorillonitas naturales utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, obteniendo muy buenos resultados a condiciones ambientales y pequeñas cantidades de metal lixiviado (0,05 – 0,5ppm). Especialmente una arcilla del departamento de Córdoba (Colombia) mostró una alta selectividad hacia la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en un tiempo de 180 min. para una conversión del 100% de fenol y TOC de 66 – 70%. En otro estudio<sup>53</sup> a partir de bentonitas modificadas con hierro aplicadas en la misma reacción se obtuvo una conversión de fenol del 100% a condiciones ambientales con una lixiviación < 0,3 ppm y TOC ≈ 50% en 4h de reacción.



## 2. METODOLOGÍA

En la etapa preliminar se sintetizaron perovskitas por el método cerámico (ver Figura 9), evaluando sus propiedades fisicoquímicas por difracción de rayos X (DRX), temperatura programada de reducción (TPR) y su eficiencia catalítica en las reacciones de oxidación de metil naranja y/o fenol.



**Figura 9.** Esquema de perovskitas sintetizadas por el método cerámico

Los materiales sintetizados se han separado en 3 grupos de acuerdo al metal activo en la fase y se explica la abreviación nominal para cada material que se utilizará en este trabajo, lo cual facilitará la comprensión en el proceso de análisis y la discusión de resultados en el capítulo siguiente.

El estudio de la sustitución metálica partió de la perovskita  $\text{LaTiO}_3$ , ya que el metal Ti normalmente presenta actividad fotocatalítica, y es de gran interés analizar su contribución a un proceso catalítico llevado a cabo en condiciones normales.

Se escogió trabajar con los metales Fe, Cu y Mn, ya que son los elementos más utilizados en procesos de degradación oxidativa de contaminantes hídricos en general, haciendo parte de diversas matrices, y reportando muy buenos resultados<sup>10,13,14,47,54,55</sup>, para la activación homogénea o heterogénea del  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante el mecanismo Fenton.

Los materiales que presentaron mejores características fisicoquímicas y actividad catalítica se sintetizaron por el método de síntesis sol-gel.

## 2.1 SÍNTESIS DE PEROVSKITAS POR MÉTODO CERÁMICO

De acuerdo a la metodología reportada por Mera *et al.*<sup>2</sup>, se partió de óxidos de alta pureza de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Aldrich)), óxido de cobre ( $\text{CuO}$  (Aldrich)), óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$  (Merck)), óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$  (Merck)) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  (Merck)), en cantidades estequiométricas correspondientes a la fórmula nominal de cada uno de los materiales. Los óxidos fueron macerados en mortero de ágata y calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  por 24 horas. Una vez calcinado se pulveriza y se tamiza a malla 60 para ser caracterizado (ver Figura 10).

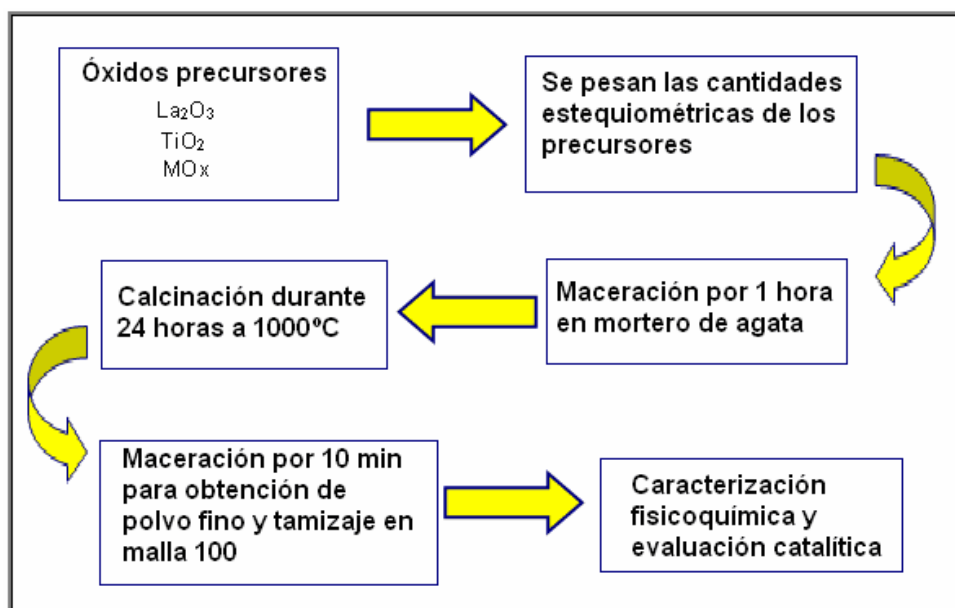


Figura 10. Esquema de síntesis por método cerámico

## 2.2 SÍNTESIS DE PEROVSKITAS POR MÉTODO SOL-GEL

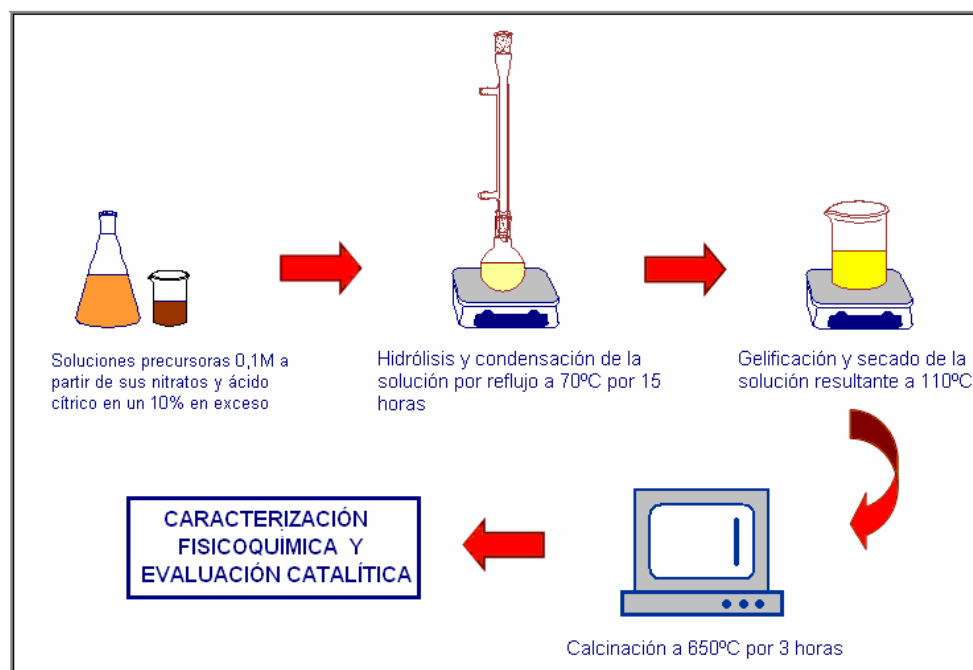
Los óxidos con estructura perovskita normalmente se obtienen por reacciones de estado sólido presentando bajas áreas superficiales y limitada pureza estructural, es por esto que se están probando nuevas rutas de síntesis que permitan obtener estos materiales con mejores características texturales y fases más puras, a temperaturas y tiempos de calcinación menores. El método sol-gel ha adquirido gran importancia en los últimos años gracias a estas ventajas y se está empleando para la preparación de materiales con mayores superficies específicas para aplicaciones en catálisis heterogénea.

Una de las mayores desventajas atribuidas al método sol-gel, es que demanda de precursores costosos. Sin embargo, en los últimos años se han venido desarrollando materiales por sol-gel empleando precursores metálicos de bajo costo, como los citratos, los cuales han generado sólidos con propiedades fisicoquímicas comparables a las obtenidas con alcóxidos. De esta manera los materiales con mejor eficiencia

catalítica en la primera etapa fueron sintetizados por sol-gel empleando como precursores: nitrato de lantano hexahidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de manganeso tetrahidratado ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), y ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) grado reactivo de la casa comercial Merck, en cantidades estequiométricas de acuerdo a cada uno de los materiales a obtener.

Adoptando la metodología reportada por Moreno *et al.*<sup>55</sup>, las soluciones precursoras se prepararon mezclando bajo agitación continua las soluciones de los nitratos de cada uno de los metales con ácido cítrico en un 10% de exceso respecto a una relación estequiométrica 1/1, con el fin de garantizar un efecto acomplejante más efectivo. La concentración de cada uno de los iones metálicos fue 0,1M y el pH fue ajustado a 10 debido a que el ácido cítrico puede acomplejar mejor los iones metálicos a un pH alto, permitiendo obtener una solución más homogénea y estable.

Cada solución se mantuvo en reflujo por 15 horas a una temperatura de gelificación de 70 °C, se reajustó el pH a 10 y posteriormente las soluciones se secaron en una estufa a 120 °C. Finalmente los materiales fueron calcinados a una temperatura de 600 °C por 3 horas (Ver figura 11).



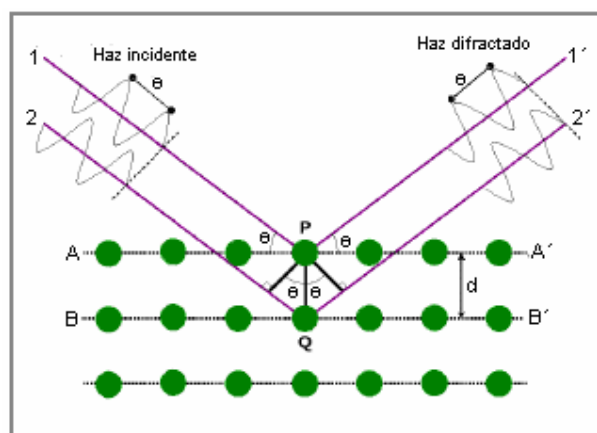
**Figura 11.** Esquema de síntesis por el método sol-gel (citrato)

## 2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

### 2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra idealmente plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la

distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura, y del ángulo de difracción  $\theta$ <sup>56</sup>.



**Figura 12.** Principio de la Difracción de Rayos X.

Únicamente se produce difracción a ángulos que respetan ley de Bragg. Esta ecuación relaciona el espaciado interplanar  $d(hkl)$ , la longitud de onda de la radiación incidente ( $\lambda$ ), y el ángulo del haz de rayos X difractado ( $\theta$ ).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (hkl)$$

siendo  $n$  un número entero.

En este trabajo la técnica de difracción de rayos X se utilizó para confirmar la formación de las fases tipo perovskita de los materiales sintetizados, así como también la presencia de impurezas estructurales que puedan afectar la actividad catalítica de las muestras. Los espectros obtenidos se compararon con la base de datos PCPDFWIN 2002. Los difractogramas en polvo de los sólidos fueron tomados en un barrido amplio de ángulos  $2\theta$ , empleando un equipo Bruker D8 Advanced con geometría Bragg Brentano, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  incidente.

### 2.3.2 Temperatura Programada de Reducción (TPR).

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno u otro gas reductor. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de  $\text{H}_2$  sobre la muestra a lo largo de una rampa de temperatura programada.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos metálicos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal. Esta técnica permite inferir el estado de oxidación del o los metales en el catalizador, así como información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad de los mismos. Los datos obtenidos permiten entender el desempeño catalítico del material ya que éste depende de los estados de oxidación en que se hayan estabilizado los metales activos en la fase tipo perovskita<sup>57</sup>.

Los perfiles de TPR, fueron tomados en un equipo Chembet 3000 (Quantachrome) equipado con un detector de conductividad térmica, siguiendo la metodología reportada por Molina *et al*<sup>58</sup>.

Las muestras ( $dp < 250 \mu m$ ) fueron previamente desgasificadas a  $400^\circ C$  por 1 hora bajo flujo de Ar y reducidas con una rampa de calentamiento de  $10^\circ C/min.$ , empleando 10% (v/v)  $H_2/Ar$  a 0,38 mL/s desde 0-1000  $^\circ C$ . Los ensayos se realizaron bajo condiciones tales que se garanticen resultados libres de los efectos de las variables de operación en la forma (tamaño de partícula, difusión, contaminantes, etc) y temperatura máxima de los perfiles de reducción.

## 2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

Los sólidos fueron evaluados en la reacción de oxidación de metil naranja y en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido en presencia de peróxido de hidrógeno. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura aproximada de  $18^\circ C$  y presión ambiente (540-560 mmHg), en un reactor de vidrio tipo “Semibatch” (vaso precipitado pyrex), con una capacidad de 250 ml como lo muestra la figura 13.



**Figura 13.** Montaje empleado para la evaluación catalítica en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido.

En la parte superior está abierto a la atmósfera con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción, así: 1. La adición de peróxido de hidrógeno. 2. Un electrodo para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio reaccionante, 3. Una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire para evitar la acumulación del  $CO_2$  que afecte el proceso de la reacción y 4. Una jeringa que permite extraer cantidades de solución reaccionante para el seguimiento de la concentración del contaminante y de COT en función del tiempo de reacción.

En cada ensayo, el reactor se cargó con 100 mL de solución de metil naranja 0,1 mg/L (100 ppm) ó solución de fenol  $1 \cdot 10^{-4}$  M y 0,5g de catalizador, con un burbujeo continuo de aire y agitación magnética constante. La adición de la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,1M) se realizó a razón de 2 mL/h y solo se inició 15 minutos después de comenzar la agitación y el burbujeo de aire. Durante este tiempo se llevó a cabo la adsorción del contaminante en el sólido y la saturación del medio de reacción con el aire, el cual evacua el  $\text{CO}_2$  formado como producto durante el transcurso de la oxidación y facilita la propagación de los radicales libres que conducen a la oxidación del compuesto orgánico en el medio acuoso. El tiempo cero de la reacción se inició con la primera adición de peróxido de hidrógeno, y a partir de éste momento, se comenzaron a tomar muestras de 1mL de solución las cuales fueron analizadas para determinar el porcentaje de eliminación del contaminante durante un tiempo total de reacción de 4h.

El pH del medio de reacción se controló con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N y NaOH 1N, y los valores fueron: 3,7 para la evaluación de las perovskitas de Fe y 5,5 para la evaluación de las perovskitas de Cu de acuerdo a lo reportado por Abdellaoui<sup>78</sup>, quien infiere que cada metal presenta un valor de pH óptimo para su mejor desempeño catalítico según el metal activo. Los materiales de Mn se evaluaron a un pH de 7,5 de acuerdo a los resultados de ensayos preliminares (ver Anexo 5).

En general, los test catalíticos de oxidación de metil naranja y oxidación de fenol, indican: la capacidad de los materiales para adsorber o fijar al contaminante a su superficie, la disposición superficial de los sitios activos capaces de generar los radicales hidroxilo que ayudan a eliminar el contaminante y, la estabilidad de la fase que adelanta los procesos catalíticos sin alterarse químicamente.

#### **2.4.1 Reacción de oxidación de metil naranja en medio acuoso diluido.**

Para realizar estos ensayos, inicialmente se seleccionó la longitud de onda de la máxima absorción del tinte y se elaboró una gráfica de absorbancia en función de la concentración obteniéndose la ecuación del anexo 1.

Esta ecuación se empleó para obtener la concentración del tinte durante el transcurso de la reacción teniendo en cuenta que un descenso en la absorbancia es una medida directa de la disminución de la cantidad de tinte presente en la solución reaccionante. El Anexo 1 muestra la curva de calibración, así como las condiciones de reacción utilizadas. Esta evaluación catalítica se realizó en base a los estudios de Gouvea *et al.*<sup>59</sup>, Neamtu *et al.*<sup>60</sup> y Liu *et al.*<sup>61</sup>, los cuales se han especializado en el tratamiento y eliminación de tintes de tipo industrial mediante procesos oxidativos con diferentes sólidos como catalizadores.

El análisis de eliminación de contaminante en el medio de reacción se llevó a cabo en un equipo de espectrofotometría Lambda II UV/VIS Perkin-Elmer, a una longitud máxima de absorción de 467 nm. Los métodos espectroscópicos se basan en la medida de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia; los métodos de absorción están basados en la disminución de la potencia de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el analito<sup>56</sup>.

Los principales subproductos de oxidación de tintes de origen industrial son: aminas, ácidos orgánicos y sales orgánicas o inorgánicas como oxalatos, carbonatos, etc<sup>60</sup>.

#### **2.4.2 Estabilidad química de los materiales.**

Se evaluó la estabilidad química de la fase obtenida determinando la cantidad de metal activo lixiviado en la solución final de reacción. Este análisis se realizó con el fin de obtener datos propios del material que pueden indicar la presencia de contaminantes en forma de óxidos libres, o la inestabilidad del material como catalizador heterogéneo en la reacción de interés. Esto se realizó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en un equipo Perkin-Elmer 2380, con aire-acetileno como quemador y lámpara de cátodo hueco, a una longitud de onda 248,3 nm y slit 0,2 para hierro, 279,4 nm y slit 0,5 para manganeso y 324,8 nm y slit 0,2 para cobre, de acuerdo a lo recomendado por la casa comercial del equipo.

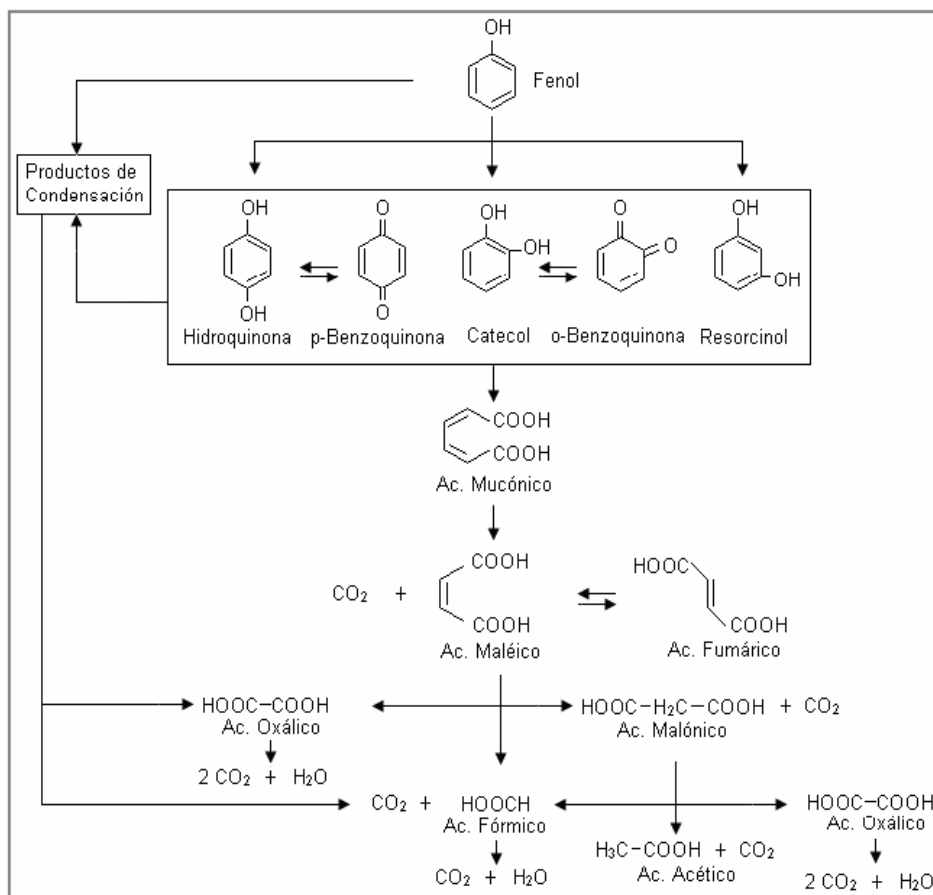
La EAA con llama es el método más empleado para la determinación de metales en una amplia variedad de matrices. Su gran utilización se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación. En este método la solución muestra es directamente aspirada a una llama de flujo laminar. La llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la solución muestra. Temperaturas cercanas a los 1.500–3.000 °C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa<sup>56</sup>.

De acuerdo con los criterios de calidad admisibles para la destinación de agua para consumo humano establecidos en la reglamentación del Ministerio de Salud Pública, los metales analizados no deben superar 1 ppm como concentración en el efluente final. Esta concentración se tomó como criterio de estabilidad de fase<sup>40</sup>.

#### **2.4.3 Reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido.**

Esta reacción permitió evaluar la naturaleza del material, la estabilidad y el comportamiento de la fase de tipo perovskita con inclusiones metálicas capaces de generar un proceso de tipo Fenton con un seguimiento de reacción más estricto al de la reacción de metil naranja, determinándose los subproductos derivados del proceso oxidativo por HPLC, así como su selectividad a CO<sub>2</sub> (ver figura 14).

El seguimiento de la reacción se realizó con el fin de conocer la ruta oxidativa seguida por el fenol para su eliminación, empleando perovskitas como catalizadores. El análisis se llevó a cabo en un equipo HPLC D-7000 HSM Merck–Hitachi, dotado con un automuestreador, horno termostático y detector UV manejado por un ordenador en línea. Columna Lichrosphere select-B Merck (250 – 4,5 µm). Las muestras analizadas corresponden a los tiempos de reacción 0, 15, 30, 60, 120, 180 y 240 min.



**Figura 14.** Ruta oxidativa de fenol<sup>62</sup>.

La conversión de la carga orgánica hasta  $\text{CO}_2$  que presentan los catalizadores es una medida de la selectividad de la reacción y refleja la capacidad activa de los materiales de llevar el proceso oxidativo hasta productos inocuos. El análisis se realizó en un equipo AnaTOC® (modelo de laboratorio), con oxidación por medio de una lámpara UV y catalizador oxido de titanio. Este estudio permite un seguimiento a la concentración del carbono orgánico total del efluente en función del tiempo de reacción.



### 3. ANALISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS DE MATERIALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO CERÁMICO.

##### 3.1.1 Perovskita de Titanio.

Para estudiar la influencia de la sustitución en la posición B de los materiales, se ha tomado como referencia la perovskita de titanio (LTO), material con buena capacidad dispersante debido al gran tamaño atómico del titanio y con posible actividad en reacciones fotocatalíticas<sup>76,77</sup>.

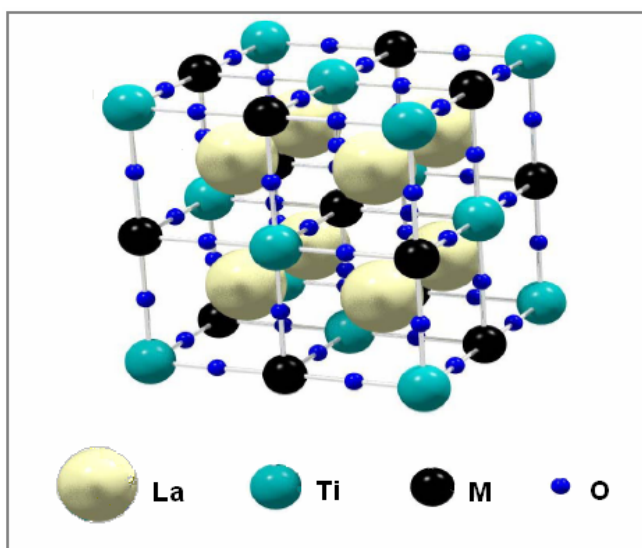


Figura 15. Ordenamiento estructural de perovskitas sustituidas de Ti o titanatos

De acuerdo al análisis DRX, el material presenta una fase ortorrómbica propia de los óxidos de tipo perovskita, además de contaminantes en forma de óxidos, asociada a la síntesis por método cerámico.

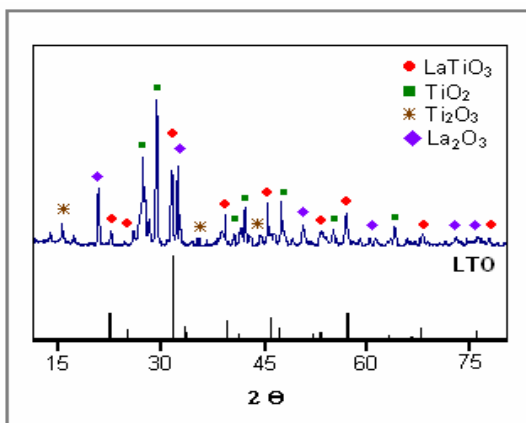
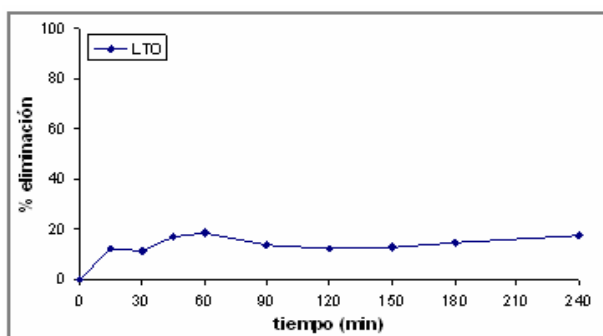


Figura 16. Difractograma del material LTO e identificación de fases

La perovskita de titanio presentó un efecto netamente adsorbente en la reacción de oxidación del metil naranja (Figura 17), lo cual confirma, que esta perovskita tiene la capacidad de fijar la molécula contaminante a su superficie, mas no presenta sitios activos para iniciar el proceso de eliminación. Este análisis demuestra que el material no es activo para la reacción de interés a condiciones ambientales, pero puede resaltar una matriz dispersante apropiada, ayudando a obtener una distribución homogénea de otros metales activos.



**Figura 17.** Comportamiento de la perovskita LTO en la reacción de oxidación de metil naranja

El óxido de titanio ha sido muy utilizado en procesos de tratamiento de aguas residuales de origen industrial, facilitando reacciones oxidativas y mejorando las propiedades de la matriz en la que encuentra, como lo reporta Song *et al.*<sup>61</sup>. Su actividad fotocatalítica es especialmente destacable ya que tiene grandes ventajas por su estructura cristalina, tamaño de partícula, área superficial y porosidad<sup>64</sup>. El  $\text{TiO}_2$  en la oscuridad es inerte en procesos catalíticos pero con la incidencia de una radiación con longitud de onda adecuada (luz UV) presenta un gran actividad<sup>63</sup>.

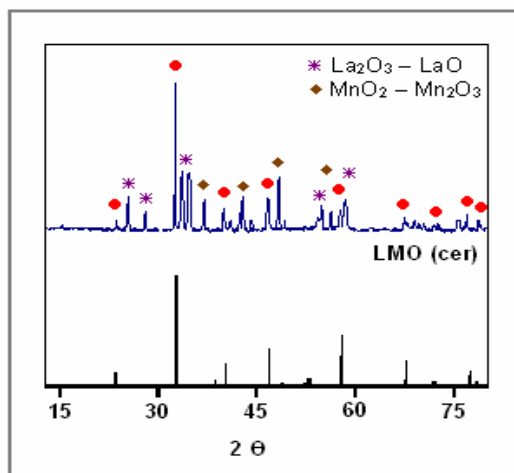
Matsumoto *et al.*<sup>77</sup>, reporta un estudio catalítico en donde la perovskita  $\text{LaTiO}_3$  es utilizada en la reacción de reducción de oxígeno, permitiendo inferir que el material puede presentar actividad fotocatalítica.

### 3.1.2 Perovskitas de Manganeso (Mn)

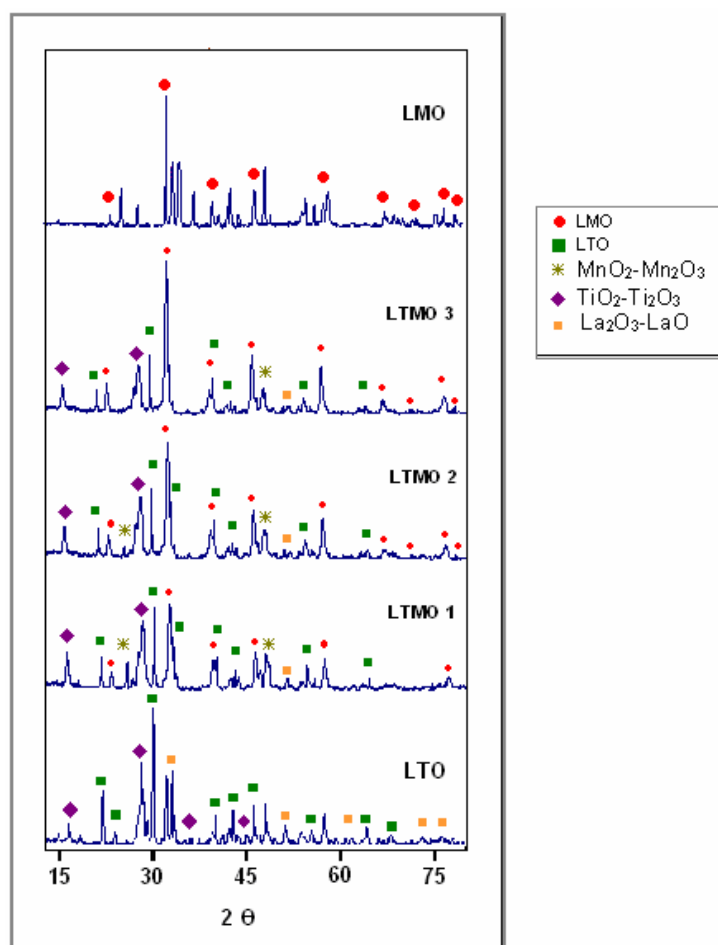
La actividad catalítica de las perovskitas de Manganeso ha sido muy estudiada, especialmente en procesos de oxidación y combustión de hidrocarburos de cadena lineal, compuestos aromáticos y VOCs. Sus resultados muestran una alta eficiencia con dependencia directa de la temperatura de reacción, según lo reportan Spinicci *et al.*<sup>13</sup>, Lyubov *et al.*<sup>14</sup> y Zhongai *et al.*<sup>65</sup>.

La reacción de oxidación de fenol también ha sido motivo de interés, y se han presentado estudios de perovskitas de manganeso obtenidas por métodos tradicionales (reacciones de estado sólido) aplicadas a temperaturas mayores a 70 °C en el medio de reacción, según lo reportan Oshima *et al.*<sup>66</sup> y Stoyanova *et al.*<sup>67</sup>.

**3.1.2.1 Análisis DRX.** La perovskita LMO presenta una fase propia de ordenamiento ortorrómbico. El difractograma muestra la presencia de contaminantes en forma de óxidos mixtos que pueden afectar la actividad catalítica y ser lixiviados por solubilización en el medio de reacción.



**Figura 18.** Difractograma del material LMO e identificación de sus fases

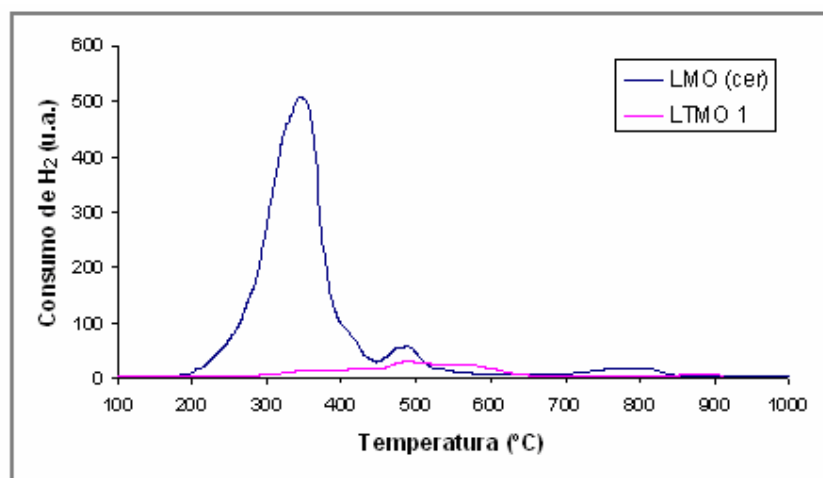


**Figura 19.** Difractogramas para el sistema Ti – Mn

El análisis DRX de los materiales de Manganeso, en todos los casos, indica una fase ortorrómbica propia de los óxidos de tipo perovskita. Los materiales presentan fases bien definidas de sus componentes Mn y Ti, además de contaminantes en forma de los correspondientes óxidos. Se puede ver que las señales características del material de Ti desaparecen a medida que aumenta la sustitución metálica Ti-Mn mejorando la

intensidad y definición de los picos, y con esto la pureza de la fase en el material. Esto se puede deber a una mayor tendencia hacia la formación de óxidos contaminantes en la síntesis cerámica de LTO que de LMO, y por ende una mayor estabilidad del estado de oxidación exhibido por el Mn en la perovskita.

**3.1.2.2 Análisis TPR.** El análisis TPR presentó una variedad de picos correspondientes a los diferentes estados de oxidación del metal presente. De acuerdo a su actividad y estabilidad preliminar, los materiales analizados por esta técnica fueron LMO y LTMO 1. Para el primer material se aprecia un pico muy intenso a 346 °C correspondiente a la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ , otro pico de baja intensidad se encuentra a 489 °C correspondiente a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  contaminante y por último un pico a 798 °C que indica la reducción  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , como lo reporta Patcas *et al.*<sup>79</sup>. El segundo material presenta un perfil de baja intensidad, y se destaca solo un pico que según los trabajos realizados por Liu *et al.*<sup>80</sup>, corresponde a la reducción de  $\text{Mn}^{3+}$  en forma de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cerca de 500 °C.

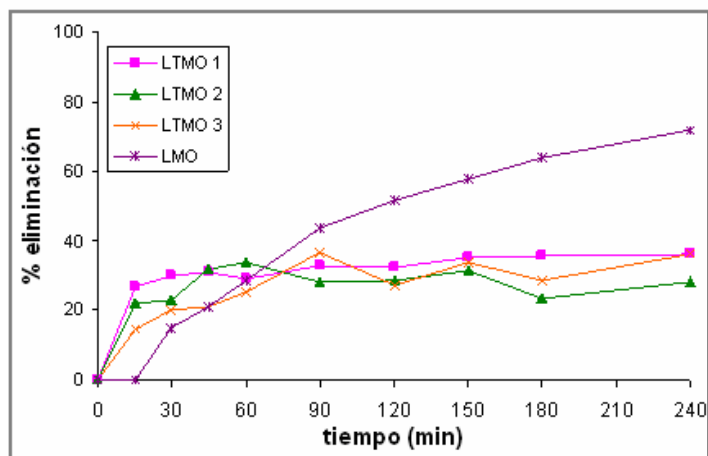


**Figura 20.** Perfil de TPR de las perovskitas de Mn

La disposición del metal en el material LMO es más uniforme, refleja una coexistencia de estados de oxidación ( $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ ), permitiendo el intercambio necesario para activar el proceso oxidativo encargado de la eliminación del contaminante. El perfil del material sustituido permite inferir que tal sustitución de Mn por Ti en la perovskita fue muy pequeña y que posiblemente en este material la mayor parte del Mn formó  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  como fase contaminante. Esto correlaciona también con los resultados de actividad catalítica (Anexo 6 y Anexo 11), los cuales muestran que en la medida en que aumenta la proporción de Mn empleada, también lo hace la concentración del metal lixiviado en el medio de reacción.

De acuerdo con los resultados reportados por Patcas *et al.*<sup>79</sup>, la disposición metálica entre estados de oxidación  $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  descrita por el material LMO, se traduce en una aceptable actividad catalítica y una alta estabilidad de fase de acuerdo al bajo nivel de metal lixiviado (ver anexo 6).

**3.1.2.3 Oxidación Catalítica del Metil Naranja.** La reacción de oxidación de metil naranja reflejó una alta inestabilidad de los materiales, ya que se logró una eliminación máxima del 36% en los materiales sustituidos, pero bajo una considerable lixiviación del Mn (> 5ppm, ver Anexo 6).

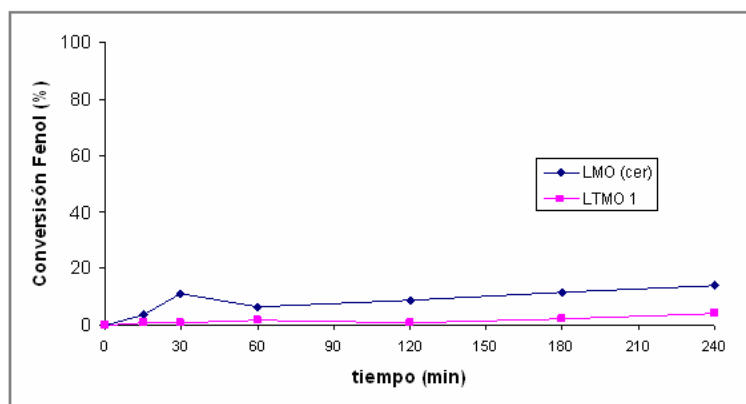


**Figura 21.** Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Mn

Considerando las cantidades de Mn lixiviadas (ver Anexo 6), se atribuyen los resultados de la figura 21 a un proceso de catálisis homogénea<sup>37,43</sup>, en donde el porcentaje de eliminación observado parece obedecer también a la adsorción del contaminante en la superficie del sólido, en lo que pueden jugar un rol importante los óxidos contaminantes observados por DRX..

La perovskita de manganeso (LMO) fue el único material que presentó una superficie realmente activa en esta reacción, logrando un 72% de eliminación del contaminante con una lixiviación mínima de metal (0,09 ppm), y una alta estabilidad a pesar de la presencia no despreciable de óxidos contaminantes.

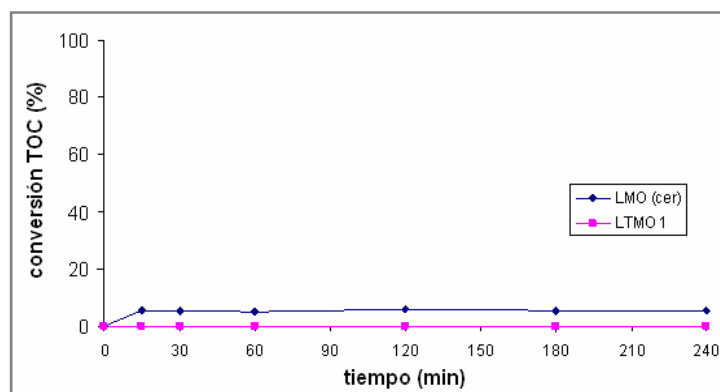
**3.1.2.4 Oxidación catalítica Fenol.** La reacción de oxidación de fenol fortalece la hipótesis de que los materiales presentan un efecto de adsorción mayor que el de eliminación, es decir, que las perovskitas fijaron al contaminante hasta una saturación superficial en la que el metal se ve impedido a iniciar un proceso catalítico oxidativo.



**Figura 22.** Oxidación catalítica de fenol con materiales de Mn

La perovskita LMO alcanzó un 16% de eliminación de fenol, un 5% de eliminación de COT con una lixiviación de 0,6 ppm (ver Anexo 11). Los principales subproductos de la reacción fueron: ácido malónico, ácido oxálico y p-benzoquinona. Considerando que la lixiviación de Mn en LTMO 1 fue mayor que en LMO, no incrementó la actividad catalítica (Figura 22 y 23), se puede suponer que LMO presenta actividad catalítica

heterogénea, aunque posiblemente inhibida por la presencia de óxidos contaminantes incrustados y baja superficie específica inducida por la sinterización característica de este método de síntesis<sup>44</sup>.

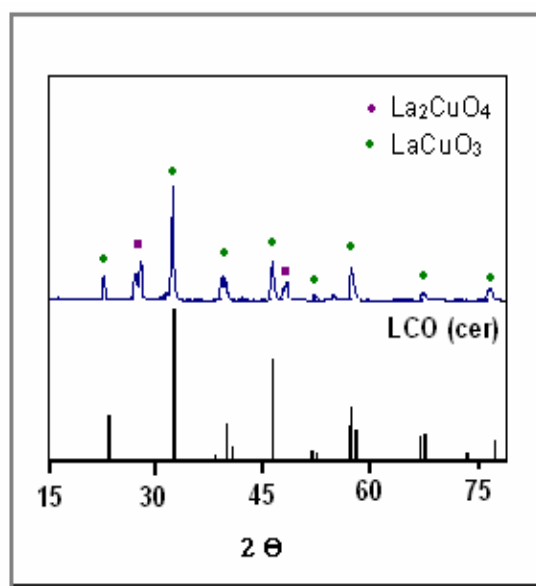


**Figura 23.** Eliminación de COT con materiales de Mn

### 3.1.3 Perovskitas de Cobre (Cu)

Las perovskitas de cobre han sido muy utilizadas en reacciones de eliminación de hidrocarburos de cadena lineal<sup>69</sup>, COx y NOx<sup>70</sup>. La reacción de oxidación de fenol se ha trabajado con Cu como metal activo pero en diferentes matrices como arcillas pilarizadas, zeolitas y bentonitas, registrando muy buenos resultados<sup>49,53,54</sup>.

**3.1.3.1 Análisis DRX.** Los resultados del análisis de DRX revelaron la formación de una fase romboédrica correspondiente con una estructura tipo perovskita en donde el cobre se presenta como  $\text{Cu}^{3+}$ , estado de oxidación poco común pero posible en condiciones adecuadas de síntesis, como lo reporta Falcón *et al.*<sup>72</sup>.



**Figura 24.** Difractograma del material LCO e identificación de sus fases

La perovskita sintetizada presenta varios picos correspondientes al material deseado, y el único contaminante identificado fue el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Un pequeño número de compuestos en donde el cobre se encuentra como  $\text{Cu}^{3+}$  es conocido. Normalmente en materiales tipo perovskitas este fenómeno ocurre permitiendo una notación estructural de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0,5 \geq \delta \geq 0,0$ ), en donde los oxígenos no estequiométricos son los responsables de la compensación de carga electrónica necesaria para la formación de la perovskita deseada, con los átomos de cobre exhibiendo ambos estados de oxidación,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{3+}$ , en la estructura<sup>72</sup>.

Falcón *et al.*<sup>72</sup>, reportan que a presión ambiental, el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y el  $\text{CuO}$  son los óxidos contaminantes obtenidos en mayor proporción, y que la estabilización del cobre en su estado de oxidación alto ( $\text{LaCuO}_3$ ) ocurre solo a presiones altas de oxígeno<sup>18</sup>. Sin embargo, los resultados de DRX podrían sugerir la formación de esta fase con estequiometría del oxígeno, bajo las condiciones de presión ambiental empleadas en este trabajo, en proporción no despreciable.

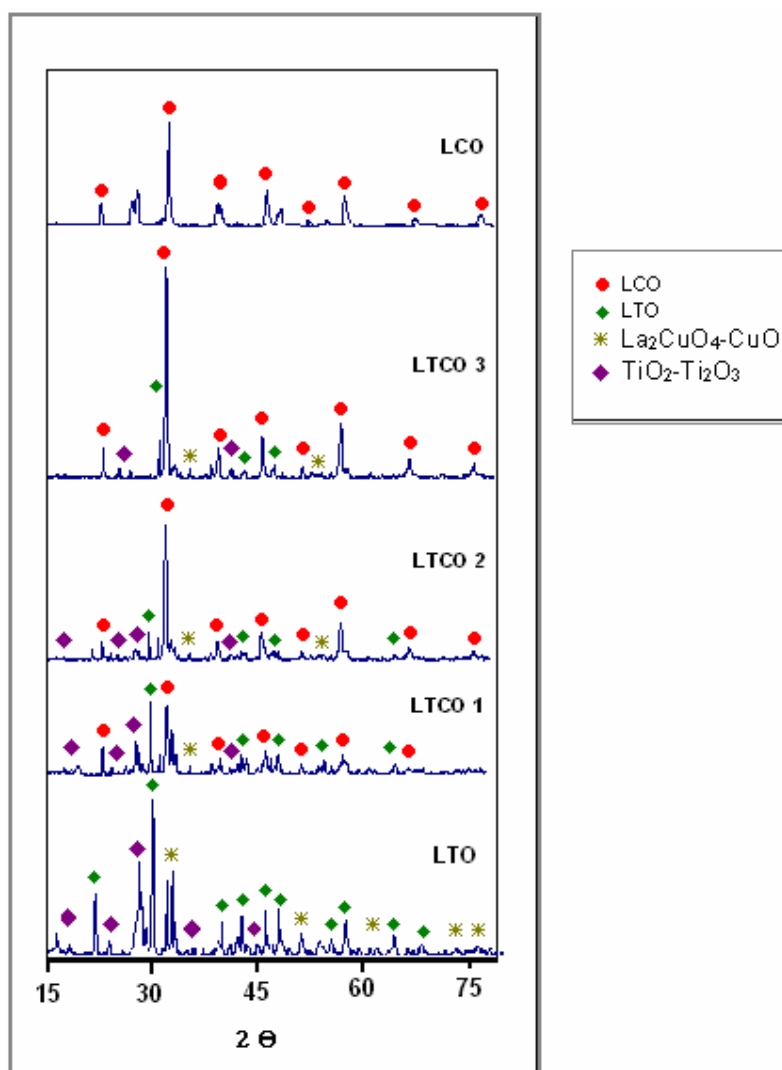
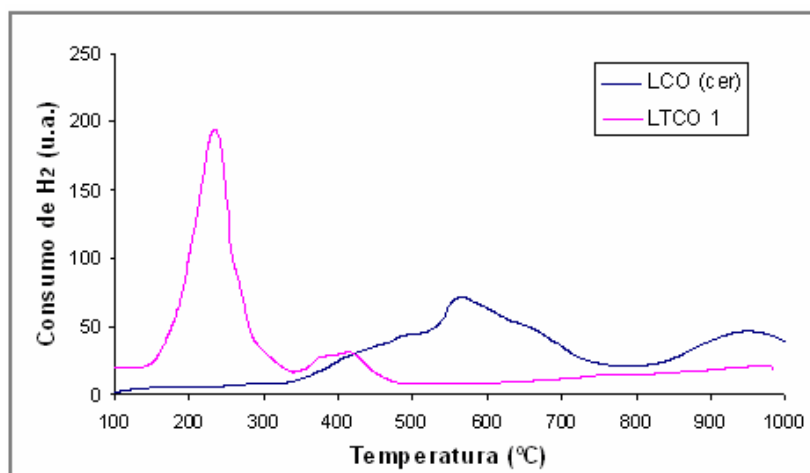


Figura 25. Difractogramas para el sistema Ti-Cu

A medida que aumenta la sustitución Ti-Cu, disminuye el número de señales de los contaminantes, las señales de la fase tipo perovskita se hacen más definidas y claras, mientras que el dominio de fase lo controla el metal en mayor proporción.

Las perovskitas sustituidas de Cu presentan unas fases definidas propias de un ordenamiento ortorrómbico para Ti y romboédrico para Cu. Los contaminantes de fase se encuentran como  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  en pequeñas cantidades.

**3.1.3.2 Análisis TPR.** De acuerdo al perfil reportado por Zhang *et al.*<sup>11</sup>, las reducciones visibles y representativas del Cu en perovskita se encuentran como  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  cerca de 240 °C y  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$  alrededor de 550 °C; el segundo estado reducible es el de mayor intensidad a pesar de la clara incidencia de varios estados correspondientes posiblemente a variaciones de sus contaminantes en forma de óxidos mixtos ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -CuO). El segundo perfil, correspondiente a LTCO 1, presenta un pico muy definido de alta intensidad correspondiente a la reducción  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  en 250 °C, y otro de intensidad baja alrededor de 400 °C correspondiente al metal en forma de CuO.



**Figura 26.** Perfiles de TPR de las perovskitas de Cu

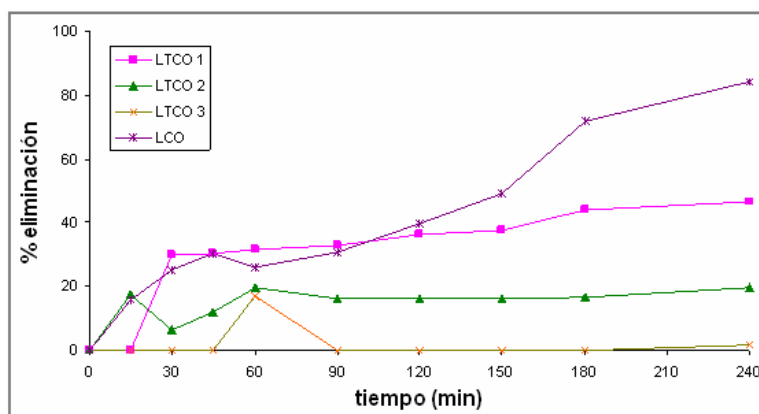
Las reducciones metálicas durante el análisis afectan al metal superficial y másico, pero de igual manera, a los óxidos contaminantes de fase, por tal motivo es muy difícil relacionar los resultados de este análisis con la pureza o estabilidad del material, especialmente para la perovskita LCO en donde no se pudo identificar claramente la reducción del estado de oxidación ideal que sugiere su fórmula nominal.

El material LTCO 1 presenta una señal clara correspondiente a un cambio de estado de oxidación pero que de acuerdo al anexo 7 parece disminuir la estabilidad química del Cu en el material, en cambio, la señal TPR presentada por LCO infiere una amplia distribución en la reducibilidad del metal, pero una mayor estabilidad química. Esto nos lleva a formular con el sistema Ti-Cu un patrón de sustitución similar al de Ti-Mn, en donde el metal activo es menos estable químicamente, y posiblemente se dispone principalmente en óxidos contaminantes.

**3.1.3.3 Oxidación catalítica del Metil Naranja.** El comportamiento de la perovskitas sustituidas de cobre en la reacción de oxidación de metil naranja fue deficiente, los materiales cumplen con su función de adsorbentes, pero el proceso de eliminación es



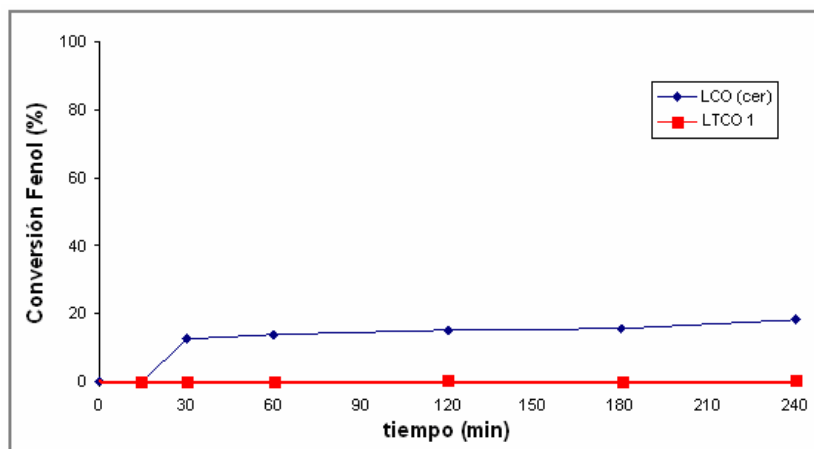
prácticamente nulo. Los índices de lixiviación son altos, por lo que se deduce que el Cu es inestable en estas fases (ver Anexo 7).



**Figura 27.** Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Cu

Entre los materiales sustituidos se destaca la actividad de LTCO 1 el cual alcanzó un 46% de eliminación y 4 ppm de lixiviación metálica, su desempeño en la reacción fue el mejor, con una eliminación continua a partir de los 30 min. de reacción. El cambio en la estabilidad química en función de la sustitución es similar al sistema Ti-Mn, en el cual el menor valor nominal de sustitución de Ti por  $Mn^{n+}$  o  $Cu^{n+}$  ( $Ti_{0.3}$ ) presenta la mayor estabilidad (menor lixiviación) y mayor actividad en la eliminación del metil naranja. El material LCO fue el más activo y estable con un 84% de eliminación y una lixiviación metálica de 0,3 ppm.

**3.1.3.4 Oxidación catalítica de Fenol.** El material LCO fue el único en lograr un 18% de conversión de fenol a subproductos como p-benzoquinona, ácido malónico y ácido acético, sin embargo su conversión a  $CO_2$  fue despreciable.



**Figura 28.** Oxidación catalítica de fenol con materiales de Cu

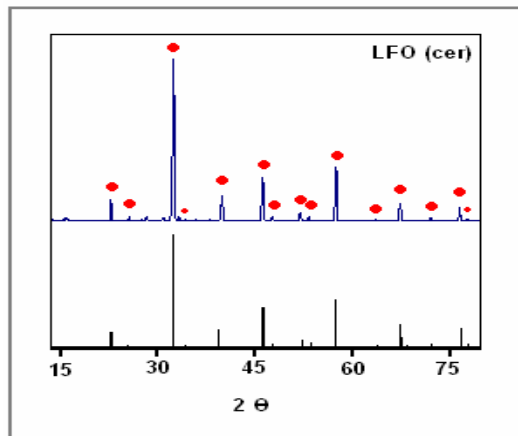
Este resultado puede ser reflejo de un efecto propio de adsorción, en donde el material fija la molécula de fenol en su superficie produciendo una conversión mínima de subproductos, pero sin eliminación de los mismos hasta  $CO_2$ .

### 3.1.4 Perovskitas de Hierro (Fe)

El hierro, es el metal más utilizado en procesos de tratamiento de aguas residuales y especialmente en la eliminación de VOCs, hidrocarburos lineales, aromáticos, COx, NOx, entre otros. Se ha empleado en procesos de oxidación<sup>9,10,48,73,74</sup>, combustión<sup>7</sup>, eliminación de tintes industriales<sup>60,75</sup>, y especialmente en la reacción de oxidación de fenol soportado en matrices como arcillas pilarizadas, zeolitas y bentonitas<sup>39,49,52-54</sup>.

En muchos de los anteriores estudios reportados, el hierro ha servido como sitio activo de reacciones de tipo Fenton con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, ayudando a la generación de radicales hidroxilo, base de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación.

**3.1.4.1 Análisis DRX.** Los resultados del análisis por DRX muestran fases ortorrómbicas para todos los materiales sintetizados, una alta pureza en el material de Fe es destacable, reflejado en sus picos de gran intensidad y señales de contaminantes mínimas las cuales se mezclan con el ruido normal del equipo haciéndose casi imperceptibles (Figura 29).



**Figura 29.** Difractograma del material LFO e identificación de sus fases

En los materiales sustituidos Ti-Fe, se puede observar (Figura 30), que a medida que aumenta la proporción de Fe en la fase, las señales aumentan su intensidad, y las que obedecen al titanio son más escasas, e incluso los contaminantes también disminuyen. En síntesis, la pureza de fase perovskita de cada uno de los materiales correlaciona directamente con el contenido de hierro.

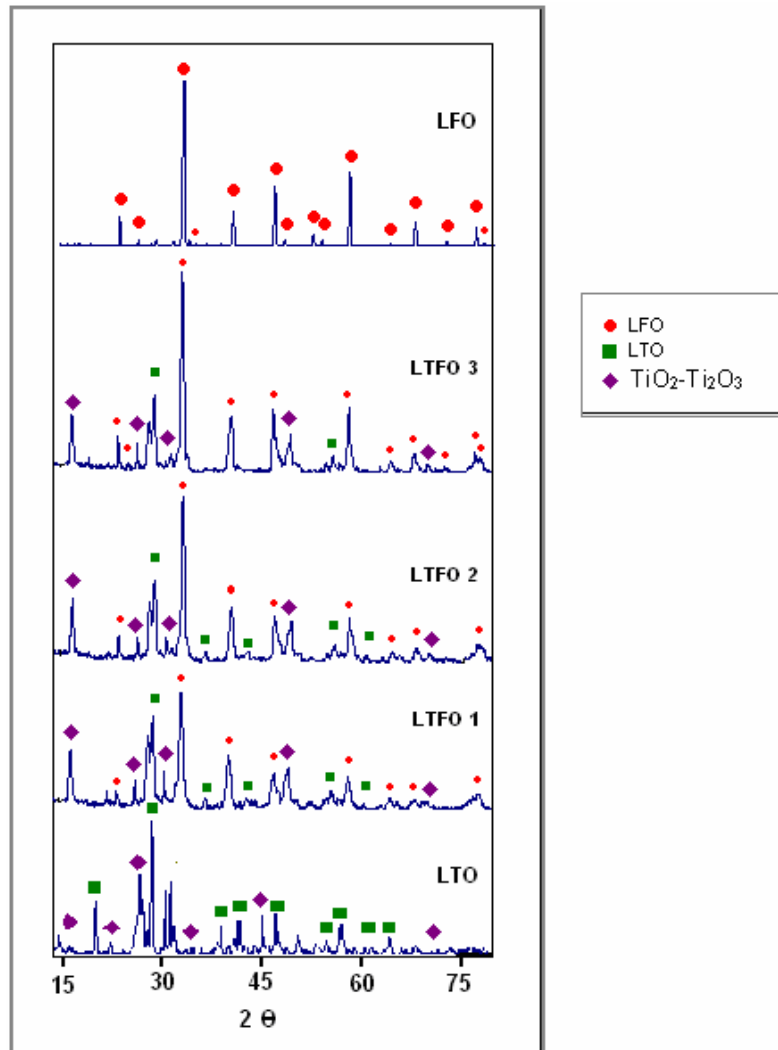
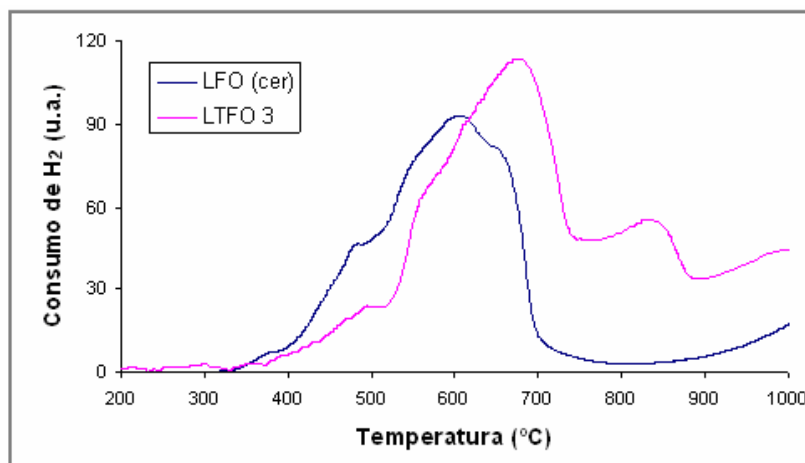


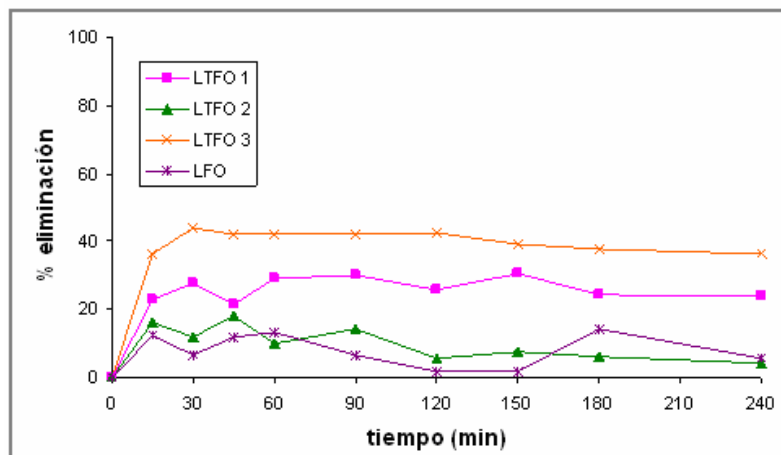
Figura 30. Difractogramas para el sistema Ti-Fe

**3.1.4.2 Análisis TPR.** Los perfiles de TPR para este tipo de materiales (Figura 31), fueron comparados con los datos reportados por Fino *et al.*<sup>68</sup> y Zhang *et al.*<sup>11</sup>, coincidiendo en varios estados de reducción metálica. Los materiales analizados fueron LFO y LTFO 3 de acuerdo a su actividad catalítica. El primer material exhibe un pico intenso y de gran área entre 420 y 650 °C confirmando la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  como metal superficial y másico (solapamiento), allí además, la presencia de un hombro de alta temperatura, sugiere que la señal de reducción  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$  se encuentra solapada con los anteriores. El segundo material muestra un comportamiento similar al anterior en donde se destaca un pico de alta intensidad y gran área en 671 °C correspondiente a la reducción  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , y otro pico de menor intensidad a 838 °C y corresponde al cambio de estado de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}$  metálico. El corrimiento de los dos primeros picos hacia mayores temperaturas en el material sustituido (Ti-Fe), parecen sugerir una mayor estabilidad de Fe inducida por la presencia del Ti en la estructura, haciendo más difícil su reducción. Igualmente, el menor peso relativo de la señal a baja temperatura ( $\approx 500$  °C) sobre el área total del pico, permite inferir una menor proporción de  $\text{Fe}^{3+}$  superficial respecto al másico, lo que predice una menor eficiencia catalítica para el material sustituido.



**Figura 31.** Perfiles de TPR de los materiales de Fe

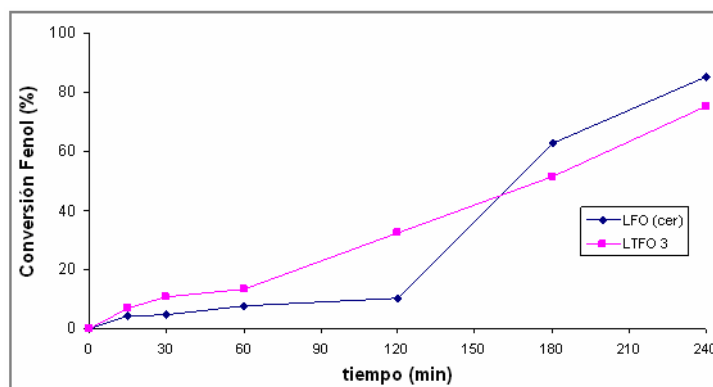
**3.1.4.3 Oxidación catalítica de Metil Naranja.** En la reacción de oxidación de metil naranja, al igual que con los otros sistemas, las perovskitas de hierro parecen presentar un efecto principalmente adsorbente en donde el único material que sobrepasó el 40% de eliminación del contaminante fue LTFO 3 (ver Anexo 8). Se destaca para este grupo de sólidos la estabilidad de las fases, ya que la lixiviación metálica en el medio de reacción es mínima ( $< 0,22$  ppm). Esto puede indicar que la sustitución estequiométrica de Fe por Ti o viceversa es posible en todo el rango composicional, sin contemplar cambios importantes en la estequiometría del oxígeno, ni promover la formación de vacancias u otros defectos estructurales que inestabilicen químicamente los materiales en el medio de la reacción de interés.



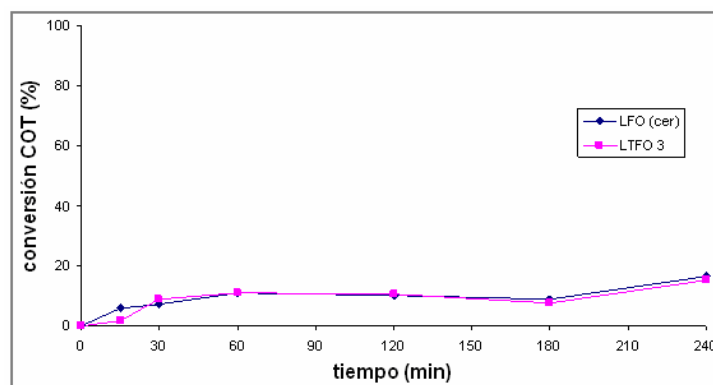
**Figura 32.** Oxidación catalítica de metil naranja con materiales de Fe

Los difractogramas indicaron únicamente la presencia de óxidos de Ti como contaminantes en los materiales sustituidos, por lo que el hierro posiblemente se encuentra fijado completamente a la fase perovskita haciendo parte de su estructura. Esto permite establecer que este metal es estable en el medio fuertemente oxidante de la reacción CWPO cuando se encuentra en una fase de tipo perovskita.

**3.1.4.4 Oxidación catalítica de Fenol.** Los resultados de la reacción de oxidación de fenol muestran una actividad catalítica aceptable por parte de los materiales LFO y LTFO 3, ya que a diferencia de lo observado con la reacción de metil naranja, la curva de eliminación aumenta constantemente en función del tiempo de reacción hasta las 4 horas.



**Figura 33.** Oxidación catalítica de fenol con materiales de Fe



**Figura 34.** Eliminación de COT con materiales de Fe

Como se había discutido en análisis anteriores, la perovskita de hierro (LFO) presenta una fase muy pura (DRX), su textura debe presentar un tamaño de poro capaz de fijar la molécula de fenol sin problema, pero posiblemente, relativamente pequeño como para fijar la molécula de metil naranja, explicando la diferencia en el desempeño catalítico con las dos moléculas modelo. La dispersión y distribución metálica superficial debe ser uniforme, sin aglomeraciones metálicas excesivas ni huecos superficiales.

Los contaminantes en forma de óxidos mixtos fueron un común denominador en todos los materiales, confirmando lo presupuestado para el método cerámico. Sin embargo, con el sistema Ti-Fe la presencia de óxidos de Fe fue casi imperceptible, y el método cerámico en este caso permite obtener materiales con fases apreciablemente bien definidas.

Hay que tener en cuenta que, de acuerdo a los estudios e investigaciones referenciados en este trabajo, los metales incrustados en la matriz de tipo perovskita presentan altos índices de actividad y estabilidad en condiciones especiales de reacción, en cambio,

esta investigación propone un análisis en condiciones ambientales y siguiendo un mecanismo catalítico que exige una alta estabilidad estructural que favorezca la coexistencia entre dos estados de oxidación metálica necesaria para que el fenómeno catalítico tenga lugar. Las perovskitas sustituidas de Cu y Mn en especial, presentaron altos índices de lixiviación metálica ligada directamente a la mayor presencia de óxidos libres contaminantes de fase. Es por esto que en muchos casos se atribuye su actividad a la presencia de óxidos superficiales inestables en el medio de reacción, conllevando a un proceso catalítico homogéneo convencional.

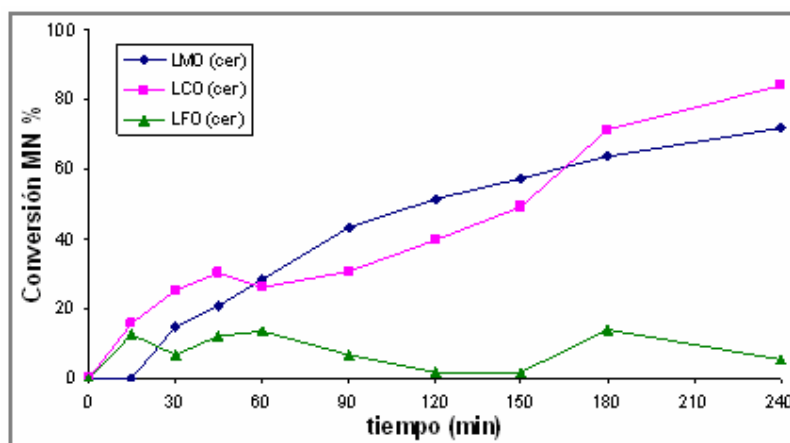
Las perovskitas sustituidas, teóricamente permiten obtener una serie de materiales de fórmula nominal diversa, pero parece ser que los sólidos realmente obtenidos en el proceso experimental sugieren unos límites de sustitución para la obtención de una perovskita ideal, es decir, que no necesariamente se obtuvieron los materiales con la estequiometría nominal y propuesta, sino que estos obedecen unas limitaciones de sustitución que posiblemente pueden deberse al método de síntesis utilizado, o al estado de oxidación preferencial de los metales presentes en el sólido (efecto Ti-Metal<sup>n+</sup>), influyendo el proceso de estabilización electrónica de la estructura (neutralidad eléctrica). Esto explica la presencia de óxidos contaminantes de fase, ya que si los materiales en la mayoría de los casos (perovskitas sustituidas) presentan un grado de sustitución limitado, los residuos reactivos del proceso de síntesis no reaccionan quedando en su forma básica (óxidos), los cuales fueron determinados como resultado de los análisis de lixiviación metálica, así como por DRX.

Por otro lado, las perovskitas no sustituidas LMO, LCO y LTO, admiten teórica y experimentalmente una reacción más homogénea, proporcional a la cantidad de reactivos presentes en el proceso de síntesis, y esto puede explicar su mayor estabilidad en la evaluación catalítica, en donde estos materiales presentaron los niveles más bajos de lixiviación metálica.

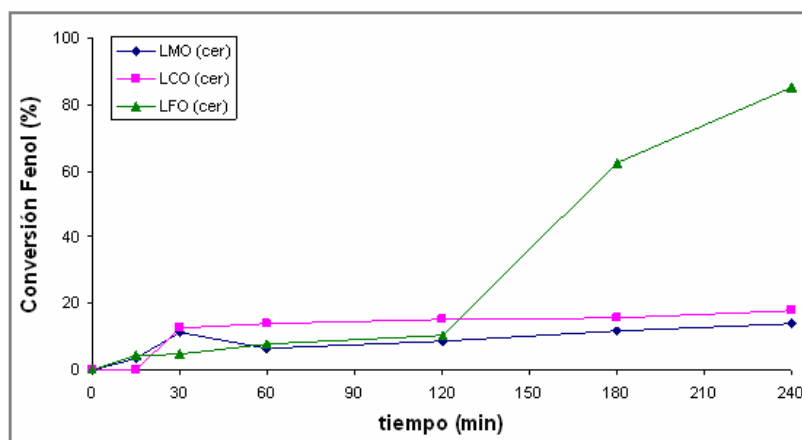
Además, teniendo en cuenta las condiciones empleadas en la reacción de interés, los resultados sugieren que los materiales deben poseer un nivel de estabilidad correspondiente con su ordenamiento estructural ideal (fórmula nominal), ya que casi siempre, el fin de modificar estructuralmente un material o sustituir internamente uno de sus componentes (es decir, crear vacancias catiónicas y/o aniónicas), es permitirle una distorsión y movilidad interna que favorezca su actividad superficial en procesos catalíticos. Esto ha sido ampliamente evidenciado en la literatura<sup>7,10-17,39,45,48,65,70,72,73</sup>, en donde reacciones de oxidación de diversos sustratos catalizadas por perovskitas han sido explicadas en términos de modificaciones estructurales que promueven la no estequiometría, las cuales son típicamente llevadas a cabo a altas temperaturas, en cambio, en este caso la actividad que puedan reflejar los materiales parece no depender de sus imperfecciones estructurales sino de su estabilidad de fase y del estado de oxidación del metal activo, es por esto que los mejores resultados de evaluación catalítica se presentaron con los materiales no sustituidos. En la reacción de oxidación de metil naranja los mejores resultados los presentaron las perovskitas LMO y LCO, mientras que el material de hierro LFO fue el de mejor comportamiento en la reacción de oxidación de fenol.

Los materiales sustituidos de Fe presentaron un alto nivel de estabilidad (cantidad mínima de contaminantes) y lixiviación metálica baja de acuerdo a los resultados de DRX, lo que se relaciona posiblemente con la obtención de los materiales teórica y

experimentalmente deseados, esto confirma la alta estabilidad estructural del Fe en una matriz de tipo perovskita, evidenciada en este trabajo.



**Figura 35.** Oxidación catalítica de metil naranja (MN) con perovskitas no sustituidas



**Figura 36.** Oxidación catalítica de fenol con perovskitas no sustituidas

Las figuras 35 y 36 confirman la hipótesis de que la eliminación de metil naranja obedece básicamente a la adsorción del contaminante más que a su degradación oxidativa, ya que los materiales que presentan mayor “actividad” son justamente los que presentan mayor contaminación con óxidos, los cuales suelen proporcionar mayor superficie específica. Mientras tanto, LFO muestra una verdadera eliminación de fenol por oxidación, aunque su capacidad adsorbente no sea mayor que la de LMO y LCO.

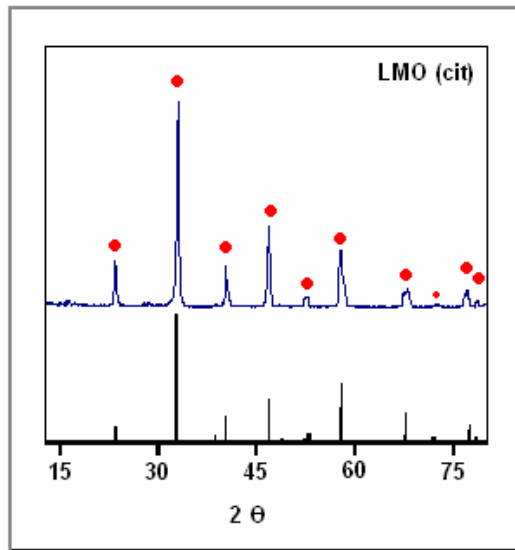
### 3.2 ANÁLISIS DE MATERIALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL.

De acuerdo a los análisis realizados con los sólidos obtenidos por el método cerámico, se destaca el comportamiento de las perovskitas no sustituidas, su pureza y estabilidad de fase es claramente superior a la de los materiales sustituidos, y su actividad catalítica igualmente. Por tal motivo, la perovskitas LMO, LCO y LFO, fueron sintetizadas por el método sol-gel, con el fin de obtener fases más puras y a menores temperaturas de tratamiento.

Debido a que el proceso sol-gel empleado fue el denominado método citrato, los materiales se designaron con la abreviación (cit).

**3.2.1 Análisis DRX.** Confirmando lo esperado, los resultados por DRX muestran una mejoría notable en la pureza de fase de los materiales, respecto al método cerámico.

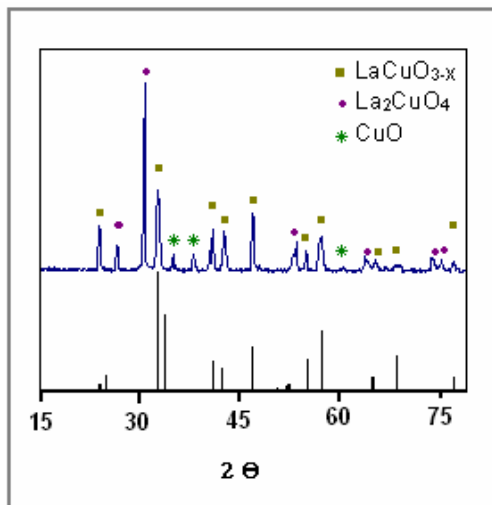
La perovskita LMO (cit) presenta una fase muy pura, reflejada en picos de alta intensidad y bien definidos (Figura 37), los contaminantes son mínimos y casi imperceptibles.



**Figura 37.** Difractograma del material LMO (cit).

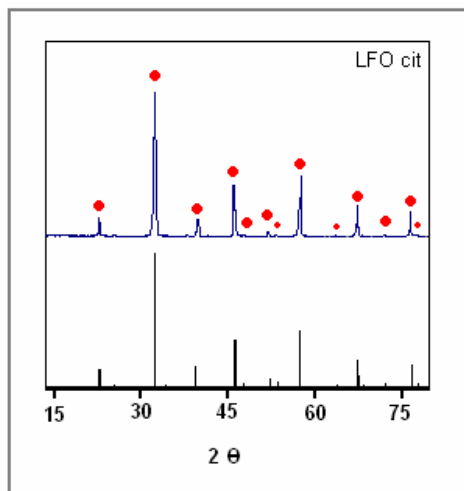
El material LCO (cit) presenta un ordenamiento tetragonal, característico de la perovskita  $\text{LaCuO}_{3-x}$ . Su difractograma indica la presencia de óxidos contaminantes propios del método de síntesis utilizado. Falcón *et al.*<sup>72</sup> reporta: la estabilización de  $\text{LaCuO}_3$  con el Cu en alto estado de oxidación ocurre solo a alta presión de oxígeno, y para obtener un ordenamiento romboédrico se necesita una presión de 6,5 GPa y temperatura de 1670K ( $\approx 1400^\circ\text{C}$ )<sup>11</sup>. La presencia de contaminantes en este material obedece a la alta estabilidad de los óxidos respecto a la de la perovskita, a las condiciones de presión y temperatura de trabajo sensiblemente menos agresivas que las reportadas por este autor, y no a las características intrínsecas del método empleado.





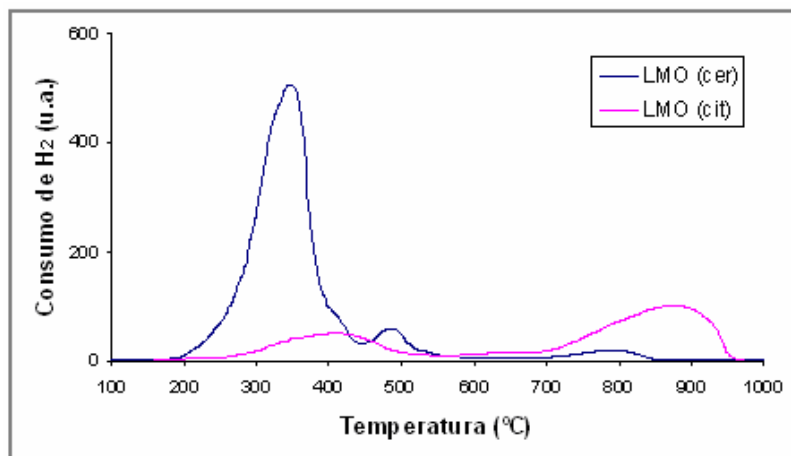
**Figura 38.** Difractograma del material LCO (cit).

La perovskita LFO presentó un ordenamiento ortorrómbico y una fase muy pura, con picos bien definidos y de intensidad media, lo que puede redundar en una superficie más activa ya que la estructura fue bien condensada a la temperatura de síntesis permitiendo la definición de la fase sin alterar apreciablemente sus propiedades texturales por sinterización, diferente a lo ocurrido en el método cerámico.



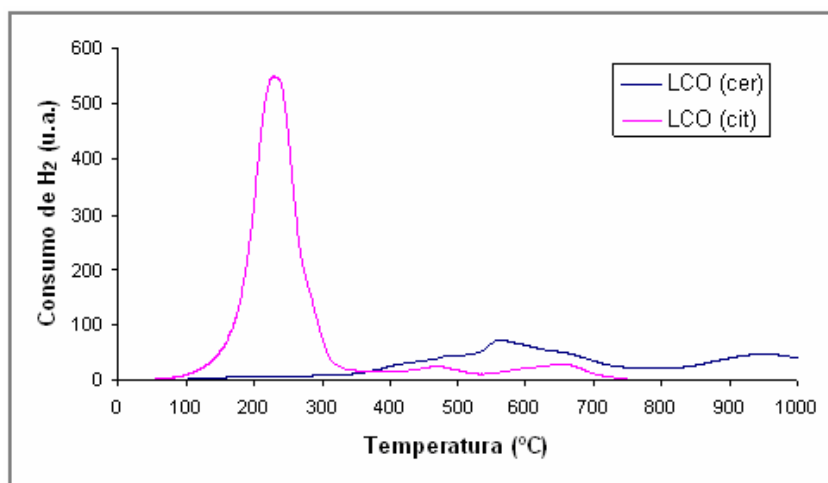
**Figura 39.** Difractograma del material LFO (cit).

**3.2.2 Análisis TPR.** El perfil del material LMO (cit) presenta dos señales dominantes en  $434^\circ\text{C}$ , y un segundo pico con un máximo en  $889^\circ\text{C}$  para la reducción  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , estos resultados se interpretan en comparación con lo reportado por Patcas *et al.*<sup>79</sup>. El primer pico podría atribuirse a priori a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  contaminante como en LMO (cer), sin embargo, si se correlaciona esto con los resultados obtenidos por DRX, no se evidencia la presencia de este fase contaminante, por lo que esta señal se atribuye a la reducción  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  desplazada a mayores temperaturas al igual que la señal  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , respecto al método cerámico (Figura 40). Al parecer esta menor reducibilidad general del sólido se corresponde con una menor estabilidad química en el medio fuertemente oxidante de la reacción de interés.



**Figura 40.** Perfil de TPR de la perovskita LMO (cit).

La perovskita de Cu presenta un perfil muy similar al reportado por Fino *et al.*<sup>68</sup>, en donde el primer pico en 275 °C corresponde a la reducción  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  y el segundo en 480 °C se refiere al cambio  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$ . La señal en 667 °C puede ser característica de la presencia de óxidos mixtos<sup>58</sup>.

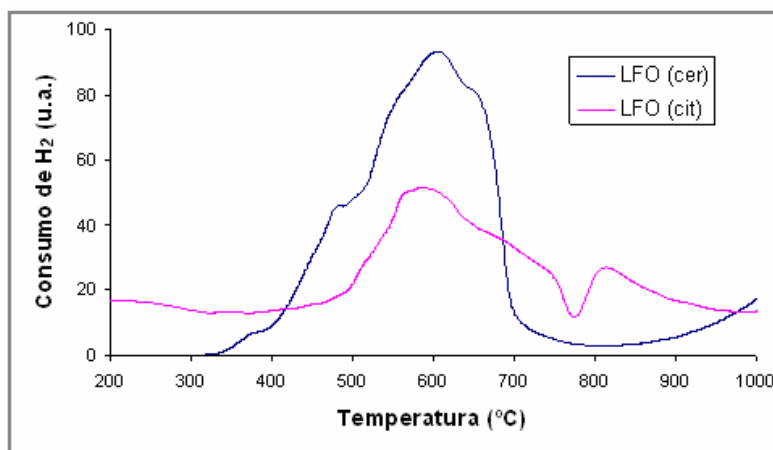


**Figura 41.** Perfil de TPR de la perovskita LCO (cit).

Claramente, el método citrato mejora la disposición metálica del cobre como se puede observar en la Figura 41, en donde resultan estados reducibles mejor definidos. Igualmente, la señal correspondiente a  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  no observada en LCO (cer), aparece muy claramente. Sin embargo, la mayor reducibilidad (y disponibilidad) del Cu en este material, lo desestabiliza significativamente en la reacción catalítica (Anexos 10 y 12).

Lo anterior, si se comparan datos de DRX y de eficiencia catalítica de LCO (cer) y LCO (cit), no indica precisamente que el cobre sea inestable en fases tipo perovskita, si no que la no estequiometría inducida por sus estados de oxidación característicos (1+, 2+), lleva a la formación de diversos óxidos contaminantes, con proporción más significativa en el material obtenido por el método citrato dada la temperatura de calcinación muy inferior a la de LCO (cer).

El perfil de TPR para el material LFO (cit) indica la presencia de dos picos de gran área, uno a 559 °C correspondiente a la reducción  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  con mayor intensidad.



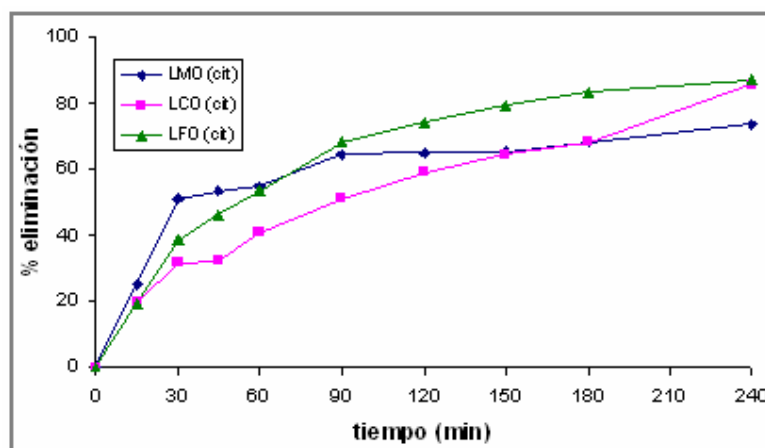
**Figura 42.** Perfil de TPR de la perovskita LFO (cit).

El perfil muestra una mayor disposición metálica del hierro al igual que una señal más dispersa, mantiene su estado reducible ideal para el proceso oxidativo y se suma la señal ahora bien definida  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$ . En los tres sistemas es evidente que el método citrato promueve la formación de fases mejor definidas, mayor porosidad (menor sinterización), mayor superficie específica, todo lo cual relaciona bien con el corrimiento a menores temperaturas de los máximos de reducción dadas las menores limitaciones disfuncionales para el  $\text{H}_2$ , y la mayor proporción de sitios superficiales respecto a sitios máficos del sólido. En el caso de LMO, el corrimiento de los picos a mayor temperatura puede obedecer más a un cambio importante en la relación  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  con la cual se estabilizó el Mn, en donde la alta temperatura empleada en LMO (cer) posiblemente promueve la estabilización de una proporción mayor del metal como  $\text{Mn}^{4+}$ , quedando mayor cantidad de este superficialmente disponible.

Los perfiles de TPR permiten inferir que la actividad catalítica de los materiales está ligada a la estabilidad de fase y a la naturaleza del metal presente, ya que los metales incrustados en la fase perovskita deben promover la neutralidad eléctrica en la estructura, es decir, idealmente deben encontrarse como  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{metal}$ ) y así poder brindar un balance eléctrico a la estructura que no demande de no-estequiometría, y por otro lado, este mismo metal debe poder coexistir entre dos estados de oxidación estables sin afectar la estructura para que el proceso oxidativo sea eficiente. Esta coexistencia debe tener un efecto distorsionante mínimo para que la red conserve su estabilidad, debido a que la actividad catalítica de los sólidos se está evaluando en condiciones de reacción ambientales. Normalmente, las perovskitas han sido de gran aplicación en procesos catalíticos gracias a la capacidad que presentan de sustituir uno o más componentes de su estructura, con el fin de crear vacancias catiónicas y aniónicas que permitan un movimiento activo estructural, y movimiento interno de oxígeno estequiométrico y no estequiométrico que en condiciones especiales de reacción (temperaturas y presiones elevadas) brindan procesos oxidativos eficientes, pero en el caso de este estudio se ha logrado evidenciar que mientras menos vacancias se encuentren en la estructura, la distorsión molecular será menor y por ende el material presentará mayor actividad y estabilidad en reacciones en fase húmeda que empleen el metal para la formación de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  por el mecanismo Fenton. Los

materiales de Mn coexisten como  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ , así, los sólidos de Cu se encuentran como  $Cu^{2+}/Cu^{1+}$ , y en los materiales de Fe su coexistencia se encuentra como  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Si bien los tres sistemas metálicos cumplen con este requisito, los estados de oxidación del Cu exigen no estequiometría, lo cual inestabiliza la estructura. Entre Fe y Mn, resulta más activo y estable el Fe, ya que los análisis TPR indican una menor diferencia de estabilidad entre  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  que entre  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , especies al parecer responsables de la actividad catalítica de estos metales en perovskitas, en la reacción de interés

**3.2.3 Oxidación catalítica de Metil Naranja.** En la reacción de oxidación del metil naranja se puede observar un notable incremento en la actividad del material LFO (cit), el cual (ver figura 32) mostró una eliminación muy pequeña. Se predice que esto obedece a una mejor disposición textural, especialmente porosidad más uniforme, mayor superficie específica y distribución homogénea de sitios activos.



**Figura 43.** Oxidación catalítica de metil naranja con perovskitas obtenidas por sol-gel

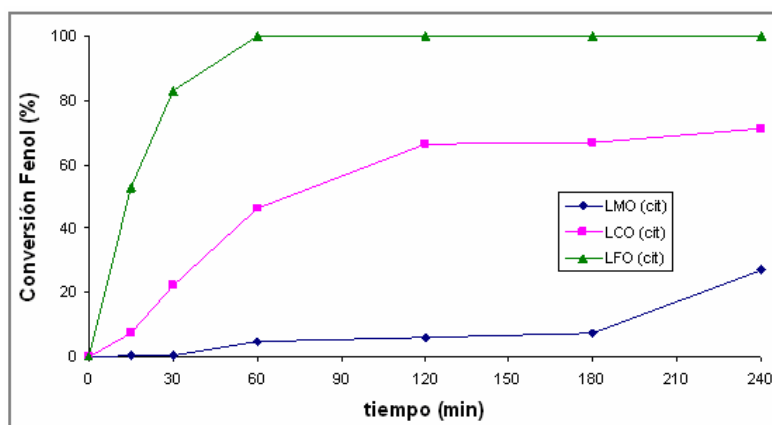
Igualmente, la eficiencia más uniforme entre los materiales se puede deber a la obtención de sólidos con propiedades texturales más parecidas (dada la ausencia significativa de contaminantes como óxidos), pero sigue prevaleciendo la adsorción sobre la degradación oxidativa.

La perovskita LCO (cit), presenta un comportamiento similar a LCO (cer), lo que se debe a la presencia de óxidos contaminantes en ambos casos, en menor proporción en el material obtenido por sol-gel, pero compensado con las mejores superficies que se obtienen por este método.

El material de manganeso presenta una mejoría notable en la pureza de su fase, pero su estabilidad es menor. Su desempeño catalítico no refleja la actividad deseada ya que su resultado es muy similar al de la etapa anterior (ver figura 21) pero con una lixiviación metálica de 8,2 ppm (ver Anexo 10). Es posible que la formación de esta fase presente una dependencia directa respecto al tiempo de calcinación, ya que la disminución de temperatura utilizada en el método de síntesis mejoró la pureza del material mas no su estabilidad, haciendo que el medio fuertemente oxidante de reacción logre lixiviar el metal del catalizador, estructuralmente muy puro pero aparentemente inestable.

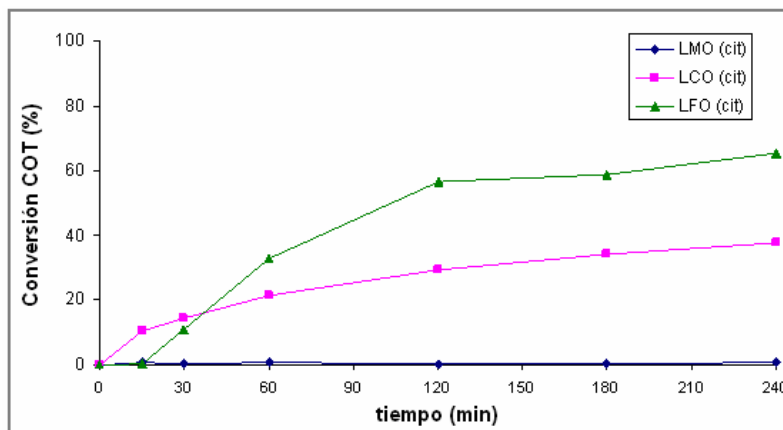
**3.2.4 Oxidación catalítica de Fenol.** La perovskita LFO (cit) mostró la mejor actividad para esta reacción, logrando una eliminación del 100% de fenol dentro de la primera hora de reacción, con una selectividad a CO<sub>2</sub> del 65% y una lixiviación metálica de 0,3 ppm. Los principales subproductos de la reacción fueron: ácido oxálico, ácido malónico y en mayor cantidad catecol.

De acuerdo a la mayoría de estudios realizados para la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido, el Fe siempre ha presentado los mejores índices de eliminación, y de acuerdo a este trabajo, se confirma su elevada actividad catalítica en este tipo de reacciones pero esta vez, inmerso en una matriz de tipo perovskita con un alto grado de estabilidad y pureza.



**Figura 44.** Oxidación catalítica de fenol con perovskitas obtenidas por sol-gel

Este resultado presenta gran importancia especialmente en esta reacción, ya que las más recientes investigaciones reportan eficiencias similares, por ejemplo Carriazo *et al.*<sup>53,54</sup>, quien en sus trabajos más representativos reporta un 100% de conversión de fenol en 90 min. y 60 min. de reacción, eliminación de COT de 70% y 60% en 4h de reacción respectivamente, y en condiciones ambientales, pero empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe.



**Figura 45.** Eliminación de COT con perovskitas obtenidas por sol-gel.

Los estudios con arcillas pilarizadas<sup>42,52,53,54</sup>, involucran materiales con superficies específicas mayores a 100 m<sup>2</sup>/g, garantizando superficies porosas, dispersas y con

excelente distribución de sitios activos, mientras las perovskitas presentan superficies específicas bajas, dependientes de la temperatura de calcinación, que por lo general fluctúan entre 10-30 m<sup>2</sup>/g para temperaturas de calcinación de 800-500 °C respectivamente, de acuerdo a los estudios reportados por Wang *et al.*<sup>7</sup> y Zhang *et al.*<sup>11</sup>. Esto permite inferir la alta actividad y estabilidad química del material en la reacción de interés, superando su desventaja intrínseca de presentar superficies específicas bajas respecto a arcillas pilarizadas.

La perovskita de Cu, a pesar de su contaminación con óxidos, incrementó significativamente su actividad en esta reacción logrando un 71% de eliminación y una selectividad a CO<sub>2</sub> de 38%. Es claro que la fase no es lo suficientemente estable, la actividad por el mecanismo homogéneo está lejos de ser despreciable y el metal está interactuando de manera directa con la solución reactiva incluyéndose en ella.

La perovskita de Mn también presentó un leve incremento en la eliminación con un 27%, pero su eliminación de COT fue prácticamente nula. Los subproductos de la reacción fueron ácido oxálico, ácido malónico y p-benzoquinona. Su lixiviación metálica de 31,5 ppm indica un aporte catalítico homogéneo importante, pero el hecho de que esta lixiviación haya sido despreciable en el material obtenido por el método cerámico puede indicar que por el método sol-gel, este material requiere de una temperatura y/o tiempo de calcinación más elevada para definir bien la fase de tipo perovskita.

La actividad catalítica de los materiales de Mn se vio limitada en el proceso de evaluación, ya que inicialmente los procesos de síntesis utilizados crearon muchas interferencias, haciendo que el material presente inestabilidad de fase y sus resultados sean deficientes, pero por otro lado, estos materiales se evaluaron a un pH que propicia una reacción parásita por parte del peróxido de hidrógeno, es decir, el pH de 7,5 es el valor óptimo de funcionalidad para Mn en este tipo de reacciones pero a su vez también es un pH apropiado para que el peróxido de hidrógeno se descomponga como H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> creando interferencias importantes con el proceso de formación de los radicales hidroxilos necesarios para el proceso oxidativo, disminuyendo la eficiencia en el aprovechamiento del agente oxidante por parte del catalizador.

En conclusión, las perovskitas mejoraron notablemente su pureza de fase y eso se vio reflejado en un aumento de la actividad catalítica, pero la estabilidad en el caso de LMO (cit) y LCO (cit) disminuyó. El método de síntesis optimiza la pureza de las fases pero es recomendable evaluar los parámetros de síntesis que optimicen la estabilidad de los materiales.

Por otro lado, haciendo una comparación entre los resultados de este análisis con el anterior respecto al método de síntesis empleado, el método cerámico demanda de tiempos prolongados y temperaturas altas de calcinación lo cual conlleva a una mejor definición de la fase, pero la sinterización disminuye la proporción disponible de fase activa de los materiales, haciendo que su superficie disminuya y la mayor parte de la porosidad colapse, mientras se promueve la formación de óxidos contaminantes. Los sitios activos pueden verse afectados por fenómenos de encapsulamiento ya que el tamaño de la partícula es relativamente grande y la disposición de los óxidos contaminantes principalmente superficial. Este factor, posiblemente fue el más influyente sobre la eficiencia de la mayoría de materiales obtenidos por este método, los

cuales presentaron una actividad catalítica deficiente, ligada posiblemente al bloqueo de los sitios activos para el proceso oxidativo.

El método sol-gel por el contrario aseguró la formación de una textura más porosa, un tamaño de partícula más pequeño y sitios activos bien expuestos y libres de impedimentos estructurales por contaminación. La perovskita de Fe mejoró significativamente sus propiedades y su actividad catalítica fue excelente, lo que se atribuye a este método y a que la actividad intrínseca del metal se complementa muy bien con la estabilidad que le confiere la fase perovskita.

La perovskita de Mn también mejoró notablemente la pureza de su fase pero presentó un alto índice de inestabilidad superficial, representado en los datos de lixiviación metálica. El método de síntesis favoreció su correcta definición estructural pero la baja estabilidad química se puede atribuir a un tiempo de calcinación muy corto o una temperatura de tratamiento muy baja, que no permitió la consolidación estructural necesaria para soportar el medio fuertemente oxidante de la reacción de interés.

De acuerdo a lo reportado por Falcón *et al.*<sup>72</sup>, la perovskita estequiométrica de Cu ( $\text{LaCuO}_3$ ), en la cual el metal actúa como  $\text{Cu}^{3+}$  solo puede ser obtenida a condiciones de presión y temperatura elevadas o la fase resultará inestable. No obstante, el material no sustituido de Cu presentó una actividad catalítica aceptable, y a pesar de los óxidos contaminantes presentes, su lixiviación siempre estuvo por debajo de 1 ppm, excepto en la última reacción con fenol, en donde su inestabilidad fue muy evidente.

Finalmente, la presente es una aproximación inédita a la aplicación de perovskitas como catalizadores, en cuanto que no se encuentran reportes en la literatura que hayan determinado su eficiencia en tecnologías avanzadas de oxidación como la activación del peróxido de hidrógeno por el mecanismo Fenton, lo cual posibilita por ende su incursión en reacciones de interés ambiental en fase húmeda bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura (ambiente), facilitando su potencial escalamiento a nivel industrial.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalíticamente materiales tipo perovskita de fórmula general  $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$  y  $\text{Mn}$ ) como catalizadores en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido en condiciones de presión y temperatura ambiental ( $P \approx 0,74$  atm. y  $T \approx 18$  °C), lográndose el objetivo principal de esta investigación.
- Las perovskitas no sustituidas obtenidas por el método cerámico (LMO, LCO y LFO) estabilizan los metales activos Fe, Cu y Mn respectivamente, en el medio fuertemente oxidante asociado a la tecnología avanzada de oxidación CWPO, para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales.
- Las perovskitas de Fe obtenidas por el método cerámico y sol-gel fueron las de mayor eficiencia catalítica en la reacción de oxidación de fenol, superando en actividad y estabilidad química a los demás materiales obtenidos en este trabajo, lo cual obedece básicamente a la facilidad con que este metal puede cambiar sus estados de oxidación  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sin desestabilizar la estructura.
- De acuerdo a los resultados de los análisis y evaluaciones realizadas en este trabajo se concluye un orden de actividad  $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn}$ , para estos metales activos en fases tipo perovskita, como catalizadores en la activación de oxidaciones tipo Fenton.
- La perovskita LFO (cit), logra remover el 100% de fenol en menos de 60 min. de reacción y el 65% de COT en 240 min. de reacción de una solución modelo, resultado comparable con lo reportado en literatura, en donde los mejores sólidos han sido hasta la fecha arcillas pilarizadas con Al/Fe, aún cuando estas últimas presentan superficies específicas muy superiores a las típicas de las perovskitas, lo cual les confiere una clara ventaja intrínseca en reacciones de catálisis heterogénea.
- El sistema mixto  $\text{LaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  genera todo el rango composicional de materiales tipo perovskita estables en el medio fuertemente oxidante de la reacción CWPO, los cuales pueden constituir un sistema de enorme interés ambiental dado que el titanio puede aportar a la eficiencia catalítica mediante un segundo mecanismo de activación fotocatalítica, que debe ser estudiado en detalle en una propuesta posterior.



## RECOMENDACIONES

- Estudiar detenidamente el proceso de síntesis sol-gel utilizado en este trabajo con el fin de obtener materiales más estables en procesos de oxidación, especialmente respecto a tiempo y temperatura de calcinación para perovskitas de Mn o Cu.
- Aprovechar las ventajas catalíticas de los materiales de tipo perovskita y continuar su estudio en reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos en fase húmeda.
- Ampliar el estudio fisicoquímico de la perovskita  $\text{LaFeO}_3$ , empleando técnicas especializadas que permitan definir las propiedades texturales de este material, y elucidar el rol del Ti en el sistema mixto que pueda mejorar la eficiencia catalítica poniendo en juego adicionalmente un mecanismo fotocatalítico.
- Optimizar las variables de síntesis para que la perovskita de hierro mejore sus propiedades texturales, especialmente su superficie específica, lo que de acuerdo a estudios previos con arcillas pilarizadas garantiza un proceso catalítico más eficiente.
- Estabilizar fases tipo perovskita sobre soportes con mayores superficies específicas como arcillas, que presentan la propiedad de mejorar su superficie con la inclusión de metales activos en su interlámina, partiendo de materiales ampliamente disponibles y de bajo costo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. L. Peña Fierro y L. G. Bejuca. En. *Chemical Review*. 101 **(2001)** 1981-2017.
2. MERA, Jenny. Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica cerámica ferroeléctrica tipo PLZT obtenida por la Técnica Sol-Gel. Tesis de Grado. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto, 2003. p.94
3. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades. Tomado de. [http://www.atsdr.cdc.gov/es/es\\_index.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/es_index.html)
4. C. Tofan; D. Klvana y J. Kirchenrova. En. *Applied Catalysis A: General*. 226 **(2002)** 225-240
5. R. J. Voorhoeve; J.P. Remeika y L.E. Trimble. En. *Advanced Materials in Catalysis*. Academic Press. New York. 1977.
6. CABEZAS, Alejandro. y RUBIANO, Claudia. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Medellín – Colombia. 2004.
7. Ching-Huei Wang; Chun-Liang Chen y Hung-Shan Weng. En. *Chemosphere*, 57(9) **(2004)** 1131-1138
8. DIAZ, Luís. Química del Estado Sol-Gel. Una alternativa a la modificación Química de superficies de silicio. Ed Layer. Buenos Aires.1999.
9. V. V. Kharton; A.A. Yaremchenko; A.A. Valente; V.A. Sobyanin; V.D. Belyaev; G.L. Semen; S.A. Veniaminov; E.V. Tsipis; A.L. Azula; J.R. Frade y J. Rocha. En. *Solid State Ionics*. 176 **(2005)** 781-791
10. Bibiana P. Barbero; Julio Andrade Gamboa y Luís E. Cadùs. En. *Applied Catalysis B: Environmental*. 65 **(2006)** 21-30.
11. Rundou Zhang; Adrian Villanueva; Houshang Alamdari y Serge Kaliaguine. En. *Journal of Catalysis*. 237 **(2006)** 368-380
12. J. Mera; C. Córdoba; J. Benavides y O. Paredes. En. *Revista Colombiana de Física*. 38 **(2006)**
13. R. Spinicci; A. Delamastro; S. Ronchetti y A. Tofanari. En. *Materials Chemistry and Physics*. 78 **(2002)** 393 – 399
14. Lyubov A. Isupova; Sergey V. Tsybulya; Galina N. Kryukova; Galina M. Alikina; Natalia N. Boldyreva; Irina S. Yakovleva; Vyacheslav P. Ivanov y Vladislav A. Sadykov. En. *Solid State Ionics*. 141–142 **(2001)** 417–425

15. V. Blasin-Aubé; J. Belkouch y L. Monceaux. En. *Applied Catalysis B: Environmental* 43 **(2003)** 175–186
16. Nora A. Merino; Bibiana P. Barbero; Paul Grange y Luis L. Cadús. En. *Journal of Catalysis*, 231 **(2005)** 232-244
17. J. L. Sotelo; G. Ovejero; F. Martinez; J.A. Melero y A. Milieni. En. *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 **(2004)** 281-294.
18. G. Valderrama; Mireya R. Goldwasser; Egleé Pietro; María P. Zurita; María Luisa Cubeiro y Cariba Urbina de Navarro. En. *Interciencia*. 30 **(2005)** 332-338
19. PIERRE, A. C. Introduction to Sol Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dordrecht. London .1998.
20. L. Hench y J. West. En. *Chemical Review: The Sol-Gel Process*. 901 **(1990)** 33-72.
21. FERNÁNDEZ, J. M. El Vidrio. Centro Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1994
22. ZARZYCKY, J. Glasses and the Vitreous State. Cambridge University. Academic Press. New York. USA. 1991
23. Rui Ran; Xiaodong Wu y Duan Weng. En. *Journal of Alloys and Compounds* **(2005)**.
24. AELION, R., LOEBEL, A., ELRICH, F. Solvatation Phenomena in Sol Gel. In: Journal of American Chemical Society, New York. 1950
25. STREITWIESER, A., CLAITON, H. Química Orgánica. Ed Wesley. California. 1981
26. M. Yamane y M. Kojima. En. *Journal of Non Crystalline Solids*. 1 **(1981)**
27. WADE, L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México. 1993
28. MATIJEVIC, E. "Monodisperse colloids (Preparation properties and applications), and interactions in mixed colloidal systems(heterocoagulation, adhesion y microflotation) Conference presented at de Bordeaux I, France 9-10. 1987
29. VOGEL, A. J. Química Analítica Cuantitativa. Tomo1. Ed. Kapelux. 1969.
30. MORRISON, T., BOYD, R. N. Química Orgánica. Ed Addison Wesley Iberoamericana. Massachusetts. 1987
31. SEYFERT, D. y WISEMAN, G. H. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites. Ed Columbus. New York. 1984
32. PHALIPPOU, Jean. SOL-GEL GATEWAY. Sol-gel proceso de baja temperatura para el nuevo milenio. Mayo 2002. Tomado de:  
<http://www.sol-gel.com/articles/June00/phalip/introsolgel.htm#AUTHOR>

33. L. Hench y J. West. En. *Chemical Review*. 98 (1990).
34. KISTLER, S. S. Drying of Gels. *Nature*. Vol. 1546, No. 45 (Febrero 1931); New York.
35. CIFUENTES, Sergio y DIAZ, Gabriela. *Catalizadores la Piedra Filosofal del siglo XX*. Fondo de Cultura Económica S. A. México. 1997
36. MARTINEZ, Ana y ORDOÑEZ, Mónica. Obtención de los Sistemas M-SiO<sub>2</sub> (M = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) por Sol-Gel y Evaluación de su actividad Catalítica. Trabajo de Grado. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto, 2004.
37. J. Mal y R.N.P. Choudhary, En. *Journal of Chemical Solids*. 15 (89) **(1997)**
38. DROGGETT, S. E. *Elementos de Catálisis Homogénea*. Washington : OEA. USA. 1983.
39. J.A. Zazo; J.A. Casas; A.F. Mohedano; M.A. Gilarranz y J.J. Rodriguez. En. *Environmental Science Technology*. 39 **(2005)** 9295- 9302
40. MORENO, S. Recuperación de Aguas Residuales empleando sólidos microporosos del tipo Zeolita y Arcilla Pilarizada. Key Word: Aguas Residuales, tomado de: <http://www.icp.csic.es/cited/Monografías2001/B2-241.html> Julio 2003
41. MINISTERIO DE SALUD PÚBLICA, “*Normas Técnicas de Calidad del Agua Potable, Decreto 475 de 1998*”. Diario Oficial No. 43.259, del 16 de marzo de 1998.
42. GALEANO, Luís Alejandro. Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de Magíster. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis Heterogénea. Bogotá D. C. 2003.
43. Gustavo Valderrama; G. Rincón y Mireya Pietri. En. *INCI*, 30 **(2005)** 25-33.
44. DOMENECH, Xavier.; JARDIM, Wilson. Y LITTER, Marta. Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de Contaminantes. Tomado de: [www.monografías.com](http://www.monografías.com)
45. R. Spinicci; M. Faticanti; P. Marini; S. De Rossi y P. Porta. En. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 197 **(2003)** 147-155.
46. Luck F. En. *Catalysis Today*, 53 **(1999)** 81. Citado de 42.
47. K. Fajerwerg y H. Debellefontaine En. *Applied Catalysis B: Environmental* 10 **(1996)** L229-L235. Citado de 42.
48. Piero Porta; Stefano Cimino; Sergio de Rossi; Marco Faticanti; Giuliano Minelli y Ida Pettiti. En. *Materials Chemistry and Physics*. 71 **(2001)** 165-173

49. J. Barrault; C. Bouchoule; K. Echachoui; N. Frini-Srasra; M. Trabelsi y F. Bergaya. En. Applied Catalysis B: Environmental. 15 **(1998)** 269
50. Maria Mart3n-Luengo, y Eduardo Ruiz-Hitzky. En. Applied Clay Science 22 **(2003)** 263– 277
51. St. G. Christoskova; M. Stoyanova y M. Georgieva. En. Applied Catalysis A: General 208 **(2001)** 243-249
52. Erwan Gu3lou; Jo3l Barrault; Jeanine Fournier y Jean-Michel Tatibou3t.. En. Applied Catalysis B: Environmental 1346 **(2003)**1-8
53. J.G. Carriazo; E. Guelou; J. Barrault; J.M. Tatibou3t y S. Moreno. En. Applied Clay Science 22 **(2003)** 303– 308
54. J.G. Carriazo; E. Guelou; J. Barrault; J.M. Tatibou3t; R. Molina y S. Moreno. En. Water Research 39 **(2005)** 3891-3899
55. L.C. Moreno Aldana; J.M. Rend3n y J.S. Valencia Rios. En. Revista Colombiana de F3sica. 38 **(2006)**
56. Control de Calidad de Insumos y dietas Acu3colas. Organizaci3n de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentaci3n-FAO. M3xico, D.F. 1994. Tomado de: [www.fao.org/dorep/field](http://www.fao.org/dorep/field).
57. Fundaci3n Salvadore3a para el Desarrollo Econ3mico y Social. 2005. Tomado de : [www.fusadeslab.com.sv](http://www.fusadeslab.com.sv)
58. R. Molina y G. Poncelet. En. Journal of Catalysis **(1998)** 173-257
59. Carlos A.K. Gouvea; Fernando Wypych; Sandra G. Moraes; Nelson Dur3n; Noem3 Nagata y Patricio Peralta-Zamora. En. Chemosphere. 40 **(2000)** 433-440
60. Mariana Neamtu; Carmen Zaharia; Cezar Catrinescu; Ayfer Yediler; Matei Macoveanu y Antoius Kettrup. En. Applied Catalysis B: Environmental 48 **(2004)** 278-294
61. Song Liu; Jae-Hun Yang y Jin-Ho Choy. En. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 179 **(2006)** 75-80.
62. Yan Liu, Mengfei Luo; Zhaobin Wei; Qin Xin; Pingliang Ying y Can Li. En. Applied Catalysis B: Environmental. 29 **(2001)** 61-67.
63. N. Daneshvar; D. Salari y A.R. Khataee. En. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 162 **(2004)** 317-322
64. Debabrata Chatterjee y Shimanti Dasgupta. En. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 6 **(2005)** 186-205

65. Zhongai Hu; Yuying Yang; Xiuli Shang y Hailong Pang. En. *Materials Letters*. 59 (2005) 1373-1377
66. Yoshito Oshima; Kengo Tomita y Koda Seichiro. En. *Industry Engineering Chemical Research*. 38 (1999) 4183-4188
67. M. Stoyanova; St. Chistoskova y M. Georgieva. En. *Applied Catalysis*. 249 (2003) 295-302.
68. Debora Fino; Nunzio Russo; Guido Saracco y Vito Specchia. En. *Journal of Catalysis*. 217 (2003) 367-375
69. Sung-Chul Kim y Dong-Keun Lee. En. *Catalysis Today*. 97 (2004) 153-158
70. S. D. Meter; E. Garbowski; V. Pericón; B. Pommier y M. Primet. En. *Applied Catalysis*. 205 (2001) 147-158
71. Carlos Córdoba; Jenny Mera y Omar Paredes En. *Noticias Químicas*. 27 (2006).
72. H. Falcón; M.J. Martinez-Lope; J.A Alonso y J.L.G. Fierro. En. *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 131-142
73. V. Szabo; M. Bassin; A. Van Neste y S. Kaliaguine. En. *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 175-180
74. Xiang-Rong Xu; Hua-Bin Li; Wen-Hua Wang y Ji-Dong Gu. En. *Chemosphere*. 57 (2004) 595-600.
75. FUENTES, Sergio y DIAZ, Gabriela. En. *Catalizadores, ¿La Piedra Filosofal del siglo XX?*. Fondo de Cultura Económica, México 1997.
76. M.L. Rojas y J.T.G. Fierro. En. *Journal of Solid State Chemistry*. 89 (1990) 299-307.
77. Y. Matsumoto; H. Yoneyama y H. Tamura. En. *Journal or Electroanalytical Chemistry*. 83 (1977) 237-243.
78. ABDELLAOUI, Mohammed. Oxidación de Compuestos Orgánicos con peróxido de Hidrógeno en medio acuoso en presencia de Arcillas Fe-Al o Cu-Al. Tesis de Doctorado. Escuela Superior de Ingenieros de Poitiers. 1999.
79. F. Patcas; F.C. Buciuman y J. Zsako. En. *Thermochimica Acta*. 360 (2000) 71-76.
80. Yan Liu; Mengfei Luo; Zhaobin Wei; Qin Xin; Pinliang Ying y Can Li. En. *Applied Catalysis B: Environmental*. 29 (2001) 61-67.

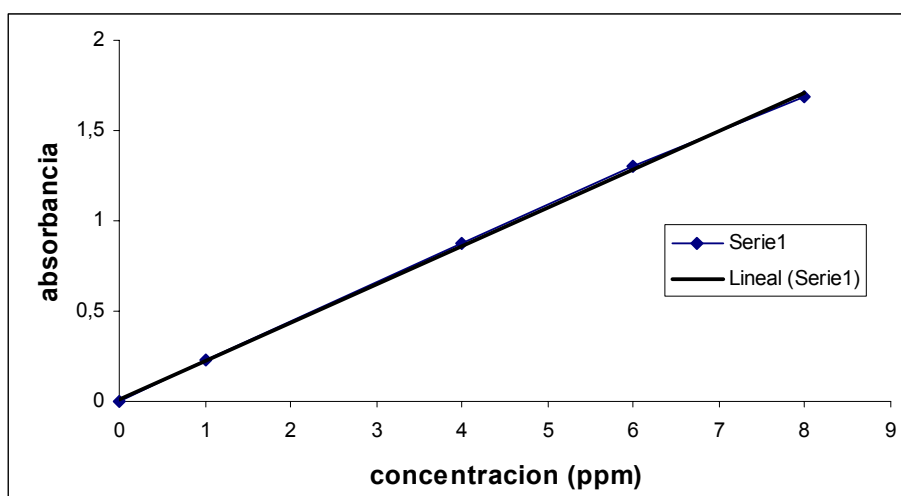
# ANEXOS

## ANEXO 1

Curva de calibración para la evaluación catalítica en la reacción de oxidación de metil naranja

Longitud de onda analítica= 467,7 nm  
Ecuación de la Gráfica=  $Y = 210,03X + 0,0246$   
Coeficiente de Variación ( $R^2$ )= 0,9996

conc. (ppm.)	Absorbancia
0	0
1	0,227
4	0,871
6	1,299
8	1,692



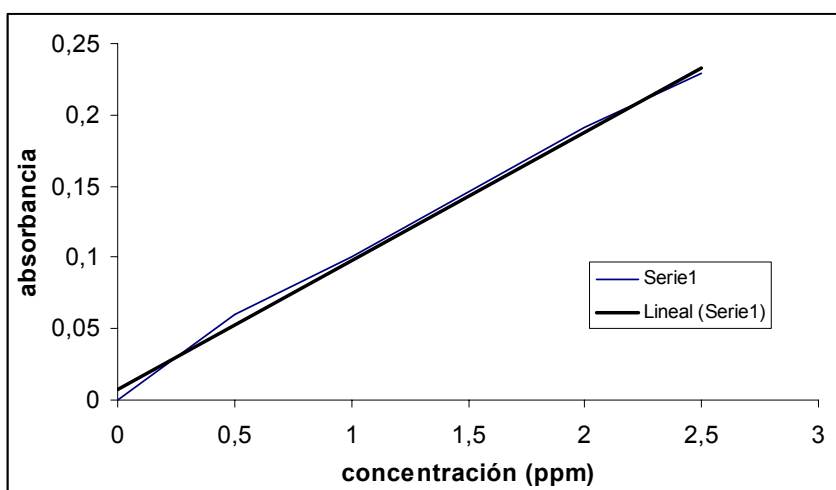


## ANEXO 2

### Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Mn

Longitud de onda analítica = 279,4 nm  
Slit = 0,5  
Ecuación de la Gráfica =  $Y = 0,0903 X + 0,0076$   
Coeficiente de variación ( $R^2$ ) = 0,996

Conc. (ppm)	Absorbancia
0	0
0,5	0,06
1	0,1
2	0,191
2,5	0,229

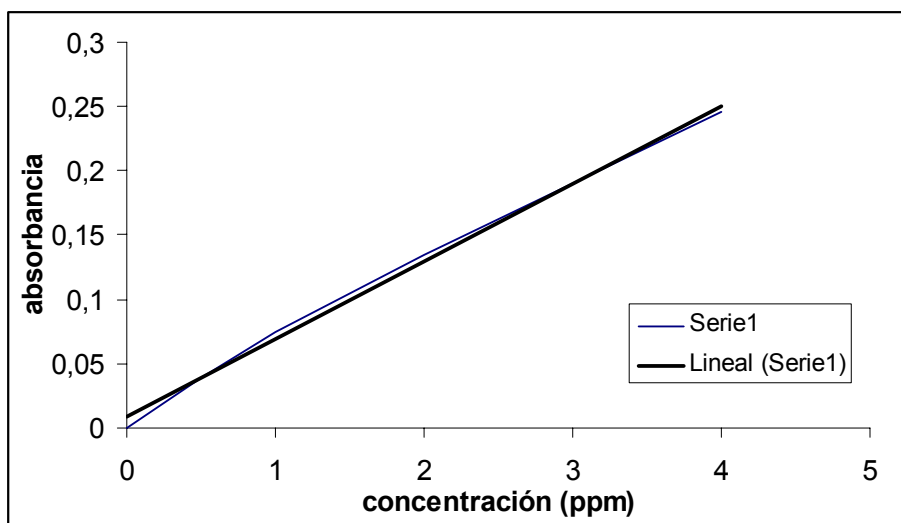


### ANEXO 3

#### Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Cu

Longitud de onda analítica = 324,8 nm  
Slit = 0,2  
Ecuación de la Gráfica =  $Y = 0,0605 X + 0,0084$   
Coeficiente de variación ( $R^2$ ) = 0,9956

Conc. (ppm)	Absorbancia
0	0
0,5	0,04
1	0,075
2	0,135
4	0,246

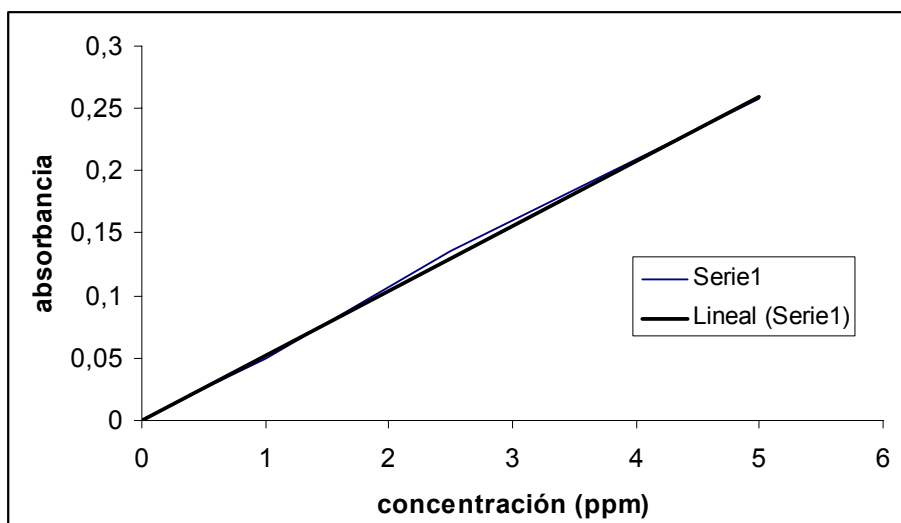


## ANEXO 4

### Curva de Calibración de Espectroscopia de Absorción Atómica para Fe

Longitud de onda analítica = 248,3 nm  
Slit = 0,2  
Ecuación de la Gráfica =  $Y = 0,052 X + 2 \cdot 10^{-17}$   
Coeficiente de variación ( $R^2$ ) = 0,9992

Conc. (ppm)	Absorbancia
0	0
0,5	0,025
1	0,05
2,5	0,135
5	0,258

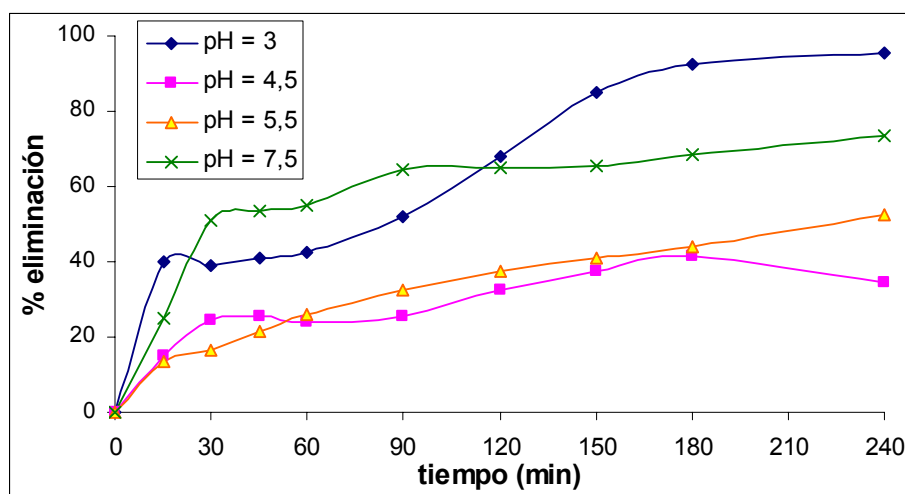


## ANEXO 5

Determinación de pH óptimo con la perovskita LMO (cer), para la evaluación catalítica de perovskitas de Mn

Tiempo (min)	pH = 3,0	pH = 4,5	pH = 5,5	pH = 7,5
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
0	0	0	0	0
15	40	15	14	25
30	39	24	17	51
45	41	25	22	54
60	43	24	26	55
90	52	26	33	64
120	68	33	38	65
150	85	38	41	65
180	93	41	44	68
240	95	35	52	73
ML (ppm)	740	550	78	8,2

ML = Metal Lixiviado



## ANEXO 6

Evaluación catalítica de perovskitas de Mn obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de metil naranja

<b>Materiales</b>	<b>LTO</b>	<b>LTMO 1</b>	<b>LTMO 2</b>	<b>LTMO 3</b>	<b>LMO</b>
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
<b>tiempo (min)</b>					
0	0	0	0	0	0
15	12	27	22	15	0
30	11	30	23	20	15
45	17	31	32	21	21
60	19	29	34	25	29
90	14	33	28	36	44
120	13	33	29	27	52
150	13	35	32	34	58
180	15	36	23	29	64
240	18	36	28	36	72
LM (ppm)		5,5	11	12,5	0,09

LM = Lixiviación Metálica

## ANEXO 7

Evaluación catalítica de perovskitas de Cu obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de metil naranja.

<b>Materiales</b>	<b>LTO</b>	<b>LTCO 1</b>	<b>LTCO 2</b>	<b>LTCO 3</b>	<b>LCO</b>
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
<b>tiempo (min)</b>					
0	0	0	0	0	0
15	12	0	18	0	16
30	11	30	6	0	25
45	17	30	12	0	30
60	19	31	20	17	26
90	14	33	16	0	31
120	13	36	16	0	40
150	13	38	16	0	49
180	15	44	17	0	72
240	18	46	20	1	84
LM (ppm)		4,5	7	13	0,3

LM = Lixiviación Metálica

## ANEXO 8

Evaluación catalítica de perovskitas de Fe obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de metil naranja.

<b>Materiales</b>	<b>LTO</b>	<b>LTFO 1</b>	<b>LTFO 2</b>	<b>LTFO 3</b>	<b>LFO</b>
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
<b>tiempo min)</b>					
0	0	0	0	0	0
15	12	23	16	36	13
30	11	28	12	44	7
45	17	22	18	42	12
60	19	29	10	42	13
90	14	30	15	42	7
120	13	26	6	43	2
150	13	31	7	39	2
180	15	24	6	38	14
240	18	24	4	36	6
LM (ppm)		0,22	0,04	0,1	0,07

LM = Lixiviación Metálica

## ANEXO 9

Evaluación catalítica de perovskitas no sustituidas obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de metil naranja.

<b>Materiales</b>	<b>LMO (cer)</b>	<b>LCO (cer)</b>	<b>LFO (cer)</b>
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
<b>tiempo (min)</b>			
0	0	0	0
15	0	16	13
30	15	25	7
45	21	30	12
60	29	26	13
90	44	31	7
120	52	40	2
150	58	49	2
180	64	72	14
240	72	84	6
LM (ppm)	0,09	0,3	0,07

LM = Lixiviación Metálica



## ANEXO 10

Evaluación catalítica de perovskitas no sustituidas obtenidas por el método citrato en la reacción de oxidación de metil naranja.

<b>Materiales</b>	<b>LMO (cit)</b>	<b>LCO (cit)</b>	<b>LFO (cit)</b>
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
<b>tiempo (min)</b>			
0	0	0	0
15	25	20	19
30	51	32	38
45	54	32	46
60	55	41	53
90	64	51	68
120	65	59	74
150	65	65	80
180	68	68	83
240	73	86	87
LM (ppm):	8,2	1,13	0,61

LM = Lixiviación Metálica

## ANEXO 11

Evaluación catalítica de perovskitas obtenidas por el método cerámico en la reacción de oxidación de fenol y eliminación de COT.

Reacción de Oxidación de Fenol						
Materiales	LMO (cer)	LTMO 1	LCO (cer)	LTCO 1	LFO (cer)	LTFO 3
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
Tiempo (min)						
0	0	0	0	0	0	0
15	4	1	0	0	4	7
30	11	1	13	0	5	11
60	6	2	14	0	8	14
120	9	1	15	0	10	33
180	12	3	16	0	63	52
240	14	4	18	0	85	75
LM (ppm)	0,6	1,4	0,5	2,5	0,68	0,95

LM = Lixiviación Metálica

COT						
Materiales	LMO (cer)	LTMO 1	LCO (cer)	LTCO 1	LFO (cer)	LTFO 3
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
Tiempo (min)						
0	0	0	0	0	0	0
15	6	0	0	0	6	2
30	6	0	0	0	7	9
60	5	0	0	0	11	11
120	6	0	0	0	10	11
180	6	0	0	0	9	8
240	5	0	0	0	16	15

## ANEXO 12

Evaluación catalítica de perovskitas no sustituidas obtenidas por el método citrato en la reacción de oxidación de fenol y eliminación de COT.

Reacción de Oxidación de fenol			
Materiales	LMO (cit)	LCO (cit)	LFO (cit)
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
Tiempo (min)			
0	0	0	0
15	0	7	53
30	1	22	83
60	5	46	100
120	6	66	100
180	8	67	100
240	27	71	100
LM (ppm)	31,5	95	0,3

LM = Lixiviación Metálica

COT			
Materiales	LMO (cit)	LCO (cit)	LFO (cit)
	(% eliminación)	(% eliminación)	(% eliminación)
Tiempo (min)			
0	0	0	0
15	1	10	0
30	1	15	11
60	1	22	33
120	0	29	56
180	1	34	59
240	1	38	65